

430567

3. JUNIA

PATENTE DE INTRODUCCION

Ref: FA7104/465.

| | |
|---------------|------|
| CLASIFICACION | CO4B |
| | |
| | |

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para producir una barrera térmica.

=====

Solicitante: PLASTONIUM AG., entidad suiza, residente en
Poststrasse 14, ZUG, Suiza.

=====

El presente invento se refiere a un procedimiento para la elaboración de una barrera térmica de sulfuros alcalinotérreos.

Se forma una barrera térmica que al aplicar
5 calor a la misma da por resultado la formación su-

5 superficial sobre dicha composición de un sulfuro alcalinotérreo producido como resultado de la aplicación de una atmósfera a temperatura elevada sobre dicha superficie que produce una reacción entre sulfatos alcalinotérreos y los componentes de plásticos termoendurecibles que se han mezclado intermitentemente con los sulfatos alcalinotérreos con el resultado de que se produce una reacción superficial que da lugar a un estado pirorretardante adherente sobre la superficie de la composición y que resiste la transmisión del calor al interior de la composición y además es resistente a la erosión de la superficie.

10 Los sulfuros alcalinotérreos tienen índices de refracción relativamente elevados, Los sulfuros alcalinos se producen haciendo reaccionar hidratos de sulfuro alcalinotérreo en los que se mezclan intermitentemente plásticos termoendurecibles que reaccionan a temperaturas elevadas para reducir los sulfatos hidratados a sulfuros alcalinotérreos en estado superficial al mezclarse los sulfuros alcalinotérreos y los plásticos termoendurecibles formando una barrera adherente que repele al calor.

15 Este invento se refiere a la producción y empleo de una composición de barrera térmica eficaz para evitar la transmisión de calor y da por resultado la aparición de unas condiciones sobre la superficie de la composición que actúan como barreras térmicas durante períodos de tiempo relativamente largos y al mismo tiempo, produce sobre la superficie de la composición un material o condición que resiste la erosión de la superficie.

20 Hemos descubierto que se puede producir una barrera térmica eficaz sobre la superficie de una composición consis-

tente en sulfatos alcalinotérreo y plásticos termoendurecibles que se mezclan íntimamente y donde la aplicación de calor a dicha composición produce la desintegración del plástico termoendurecible de tal manera que, al continuar aplicando calor a la misma, se consigue una acción reductora dentro de la composición por la cual los sulfatos se reducen a sulfuros principalmente como una reacción superficial.

Se ha descubierto además que al formarse dichos sulfuros superficiales sobre la superficie de la composición, se reduce la penetración de calor en la composición retardando o evitando eficazmente la desintegración del plástico termoendurecible y evitando por lo tanto la reducción adicional de sulfatos a sulfuros, con lo que se controla la erosión del material con dicha aplicación de calor.

También se ha descubierto que los sulfuros alcalinotérreos formados sobre la superficie de dicha composición bajo aplicación de calor extremo proporcionado por llamas en chorro de plasma de arco, que dan por resultado la formación del vidriado de sulfuro o película sobre la superficie, produce una condición superficial que inhibe la penetración de calor en la composición en un grado tal, que la superficie posterior de una delgada capa de dicha composición no sube de temperatura aún con una aplicación prolongada de dichas condiciones térmicas en su superficie.

Hemos descubierto también que la misma formación de sulfuro alcalino sobre la superficie de dicha composición cuando se aplican llamas de soplete de acetileno directamente en dicha superficie, produce el mismo rechazo aparente del flujo térmico del material. Se ha descubierto también que se consiguen los mismos resultados por aplicación de cualquier

otra atmósfera a temperatura elevada aplicada a la superficie como la que existe, por ejemplo, en el escape en el encendido de motores coéticos o similares.

5 Desde hace tiempo se ha buscado una preparación o composición que resultara eficaz como barrera térmica para evitar la transmisión de calor desde una superficie a otra y que, por ejemplo, pudiera utilizarse eficazmente en condiciones donde se aplicaran llamas a elevada temperatura y gran velocidad o condiciones térmicas similares en una superficie y que fuera eficaz para evitar que el calor transmitido de este modo a dicha superficie se transmitiera a través del citado material. Hemos descubierto que podemos producir dicho material por la formación in situ de vidriados de sulfuros alcalinotérreos sobre dicha superficie y que aparentemente actúan por la propiedad de reflexión o dispersión del calor con lo que este es reflejado o dispersado de la superficie así formada en lugar de transmitirse a través de la misma.

15 Hemos descubierto además que la formación del sulfuro sobre la superficie de dicha composición es una condición superficial en el sentido de que el material no se erosiona gravemente durante la aplicación de temperatura elevada a su superficie debido, creemos, al hecho de que, cuando los sulfuros se forman sobre la superficie, actúan para reflejar o dispersar el calor, con lo que el flujo térmico en la composición es de tal proporción que la temperatura del material subyacente a la superficie de sulfuro no se eleva hasta el punto en que pudiera formarse sulfuros adicionales debajo de la misma.

20
25
30 Para llevar a cabo el invento, se mezclan íntimamente sulfatos alcalinotérreos con finas partículas de plástico tor

moendurecible donde los sulfatos alcalinotérreos, al absorber el agua de cristalización forman una matriz que mantiene las finas partículas de plástico termoendurecible en íntimo contacto con los sulfatos alcalinotérreos con lo que al aplicarse una temperatura elevada de atmósfera reductora a gran velocidad en la superficie a su temperatura de destrucción térmica se forman agentes reductores, principalmente carbón necesario para reaccionar con los sulfatos y reducir los sulfatos al sulfuro formando lo que aparentemente es un vidriado de dichos sulfuros que resulta, según hemos averiguado, extremadamente eficaz para reflejar o dispersar el calor con lo que este deja de penetrar en la composición preparada.

Según el invento se mezcla sulfato cálcico, v.g., yeso ($\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$) con agua para formar una suspensión espesa empleando las mismas proporciones de yeso y agua que se utilizan normalmente para formar una pasta para moldeo. La suspensión acuosa espesa así formada se deja reposar durante el periodo de tiempo conveniente para que se pueda añadir a la misma una resina fenólica en estado finamente molido o como microglobos sin que exista la tendencia por parte de dicha resina fenólica a separarse durante el fraguado ulterior, v.g., cristalización del yeso, que, por lo tanto, forma una matriz que retiene la resina fenólica íntimamente en dispersión con el sulfato cálcico por toda la composición. En esta composición se emplea, en este ejemplo específico, un 30 % en volumen de yeso y un 70 % en volumen de resina fenólica finamente dividida y la cantidad de agua que se añade para formar la suspensión acuosa espesa se realiza de acuerdo con la práctica común para que se pueda formar una suspensión acuosa de crema espesa, v.g., empleando en la mayoría de los casos el

mínimo de agua que permita la formación de una mezcla íntima uniforme del yeso y la resina fenólica. La relación de yeso, resina fenólica y agua empleados para formar la composición pueden variar, lógicamente, dependiendo de la densidad de la mezcla deseada para las condiciones de utilización, y no se indica en la presente memoria como limitación de las proporciones de los componentes utilizados para poner en práctica el invento.

Similarmente hemos preparado composiciones empleando sulfato de verilio, sulfato de magnesio, sulfato de estroncio y sulfato de bario, y resina fenólica y otros de los plásticos termoendurecibles.

Para producir la composición que incorpora el invento de forma que tenga flexibilidad, al contrario que las composiciones rígidas producidas por el ejemplo anterior, hemos producido de una manera similar la suspensión acuosa espesa del sulfato alcalinotérreo y agua y plástico termoendurecible y hemos añadido a esta suspensión una suspensión de acetato de polivinilo, habiendo descubierto que la composición obtenida de este modo es flexible al contrario que la composición rígida, y en cuyo ejemplo específico hemos mezclado 100 partes en volumen de yeso, agua suficiente para formar la suspensión acuosa espesa según se ha descrito anteriormente, a la cual se han añadido 200 partes en volumen de resina fenólica y 100 partes en volumen de la suspensión aproximadamente al 50 % de acetato de polivinilo en agua, habiendo descubierto que al fraguar el sulfato alcalinotérreo, o sea, al cristalizarse para formar la matriz que retiene el plástico en íntima asociación con el sulfato cálcico de la composición, la composición resultante era flexible, al contrario que la composición rígida.

da producida por el primero de los ejemplos. La operación realizada evidentemente en este ejemplo es que la adicción del plástico de vinilo a la composición en exceso a la indicada en el primer ejemplo dado ha evitado el entremezclamiento completo de los cristales del sulfato alcalinotérreo, obteniéndose una composición flexible.

Hemos averiguado además que el grado de subdivisión de los plásticos termoendurecibles empleados para formar la composición del invento tiene importancia solamente en el sentido de que si hay presentes partículas relativamente grandes de plástico termoendurecible, al aplicarse una llama reductora a temperatura elevada a la superficie de dicha composición se ve que existe la tendencia a la combustión de dichas partículas grandes, pero excepto dicha combustión indeseable sobre la superficie, no se ha observado efecto sobre la formación del vidriado de sulfuro alcalino sobre la superficie de la composición o la proporción de erosión de la misma. Las pruebas específicas que se han llevado a cabo con la composición según el invento se ejemplifican como sigue: Se preparó un bloque experimental de la composición según se ha indicado anteriormente, en la cual las proporciones eran: 70 % en volumen de microglobos de resina fenólica y un 30 % en volumen de yeso con agua que se dejó fraguar para formar bloques experimentales, que eran cuadrados de 50,8 x 50,8 mm y 12,7 mm de espesor. Se aplicó llama de chorro de plasma de arco en la superficie de dicho bloque en las condiciones siguientes:

| | |
|--|-------|
| Flujo térmico (Btu/pie cuadrado-segundo) | 1000 |
| Entalpia gaseosa (Btu/lb) | 6050 |
| Duración de la prueba en segundos | 24 |
| Presión de remanso (psig) | 1,242 |

| | | |
|----|--|--------|
| | Temperatura del gas (°F) | 10025 |
| | Velocidad gaseosa (ft/segundo) | 1913 |
| | con los resultados siguientes: | |
| | Reducción en peso (gm) | 4,7874 |
| 5 | Porcentaje de reducción en peso | 3,4 |
| | Profundidad de erosión en pulgadas en la superficie expuesta | 0,199 |
| | Temperatura final en °F | |
| | (a) Superficie posterior | 140° |
| 10 | (b) Superficie frontal (óptica) | 4820 |
| | (c) Superficie frontal (radiación total) | 4340 |

Se realizaron pruebas adicionales en bloques de la misma composición para determinar el grado de erosión de la superficie con los resultados siguientes:

| | | | | |
|----|-----------|---|--------------------------------|--|
| 15 | | Flujo térmico (Btu/pie cuadrado-segundo) | Tiempo de la prueba (segundos) | Régimen de erosión (milésimas de pulgada/seg.) |
| | Espécimen | | | |
| | A | 100 | 137 | 3,27 |
| | B | 500 | 24 | 3,96 |
| | C | 500 | 44 | 7,70 |
| 20 | D | 1000 | 24 | 8,30 |

Se realizaron pruebas adicionales empleando planchas de mayor tamaño de la misma composición, de espesor similar, que se sometieron a prueba en un horno con quemadores de gas de propano separados a 457 mm de centro a centro y donde los quemadores se habían colocado a 762 mm de distancia de la superficie del panel experimental. Se quemó gas propano en los quemadores en las condiciones expuestas más adelante. Las temperaturas en la superficie del panel, la superficie hacia la cual se dirigían las llamas se midió por medio de 8 term-

a través de la distribución de termopares, según se ha descrito anteriormente fueron según se indica en la tabla siguiente:

Lecturas de temperatura, grados F.

Parte posterior del panel

5

| <u>Minutos</u> | <u>Mínimo</u> | <u>Máximo</u> |
|----------------|---------------|---------------|
| 0 | 87 | 102 |
| 2 | 87 | 102 |
| 4 | 90 | 103 |
| 6 | 90 | 110 |
| 8 | 87 | 109 |
| 10 | 92 | 112 |
| 12 | 92 | 113 |
| 14 | 93 | 124 |
| 16 | 94 | 126 |
| 18 | 76 | 108 |

10

15

Se realizaron pruebas adicionales utilizando prácticamente el mismo equipo y muestras experimentales del mismo carácter en las que en un periodo total de 2 horas y 15 minutos, el promedio de temperatura superficiales tomadas sobre la superficie fueron en exceso a 1.900°F y la temperatura de la superficie posterior tomada igualmente sobre los puntos distribuidos según se ha indicado anteriormente fué inferior a 180°F .

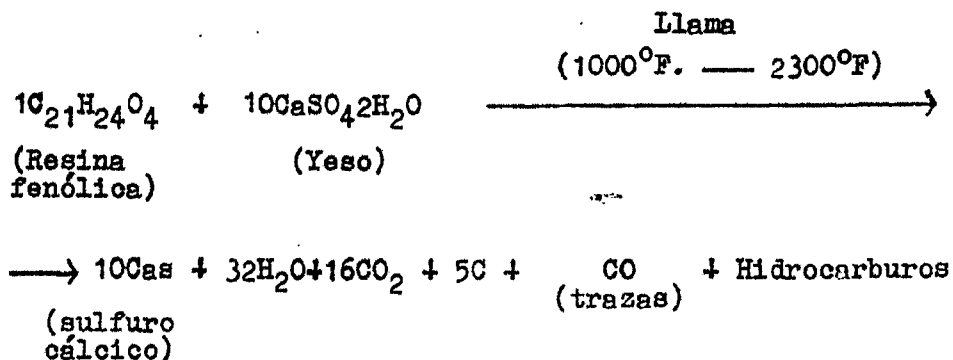
20

25

Con el fin de tener en cuenta los resultados inesperados, v.g., la formación del sulfuro delgado adherente con rechazo térmico, y el hecho de que este material en estas condiciones tenga estas propiedades desusadas de rechazo térmico, nos empeñamos en determinar lo más posible el fenómeno que tie

30

ne lugar en las condiciones expuestas. Fundamentalmente, parece ser que la reacción que tiene lugar bajo la influencia reductora de la aplicación a la superficie es que el sulfato cálcico se reduce a sulfito cálcico principalmente por acción de carbono químicamente activo en íntimo contacto con el sulfato. Cuando este contacto se mantiene en las condiciones térmicas definidas, se produce una reducción directa al sulfuro principalmente por la formación de dióxido de carbono liberado desde la superficie después, o quizá simultáneamente de la formación y liberación desde el material de agua en forma de vapor de agua y la formación de algún monóxido de carbono y trazas de lo que somos incapaces de explicar de metano (CH_4) que se haya por análisis del gas que se desprende de la superficie del material en las condiciones definidas anteriormente, indicando que en las condiciones de estas pruebas existe un exceso de capacidad reductora. La reacción primaria puede indicarse, en una forma ciertamente significada, como sigue:



En la ecuación anterior, no nos hemos empeñado en equilibrar totalmente la ecuación debido al hecho de que el análisis gaseoso del gas formado sobre la superficie mostrará cantidades variables de los gases respectivos producidos dependiendo del tiempo en que se tomen las muestras de la super-

ficie. Fundamentalmente estas mismas reacciones tienen lugar al emplear los hidratos de sulfato de verillio o sulfato de magnesio con o sin sulfato de estroncio y/o sulfato de bario añadido y con resina fenólica u otros plásticos termoendurecibles, y lógicamente seguiría con relación al sulfato de radio, aunque debido al coste y la incapacidad de obtener muestras y la naturaleza altamente peligrosa de este material intensamente radiactivo, no hemos podido establecer que el sulfato de radio actúe en todos los aspectos de la misma manera que los demás elementos del grupo N^o 2-A de la tabla periódica.

Además parece ser que el ingrediente activo de la resina fenólica que lleva a cabo esta acción reductora extremadamente difícil se obtiene por la parte de la resina fenólica representada por CHOH o el radical equivalente de las otras resinas fenólicas. Es posible en esta reacción que aquella parte de la resina fenólica representada por $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, v.g., el fenol pueda salir de la zona de reacción y de la descomposición de la resina fenólica en las condiciones térmicas aceptando o sin aceptar materialmente la reacción, v.g., la reducción del sulfato cálcico a sulfuro.

Se han realizado pruebas adicionales por aplicación directa de agua a la superficie del bloque inmediatamente después de dejar de aplicar llama reductora de gran densidad a velocidad elevada en la superficie, con el resultado de que prácticamente no se envía vapor de agua de la superficie, estableciéndose evidentemente el hecho de que la composición del invento no retiene una gran cantidad de calor.

Se ha descubierto que al enfriarse la composición después de la formación de la barrera de sulfuro cálcico sobre su superficie donde se ha permitido que tenga lugar el enfriamiento

to a la atmósfera, que se produce un deterioro del vidriado de sulfuro cálcico adherente sobre la superficie aparentemente debido a su reacción con el agua del aire que da por resultado la formación sobre la superficie de óxido cálcico y azufre libre y quizá hidróxido cálcico junto con algún sulfuro cálcico residual dependiendo del período de tiempo en que se realizará la observación. El material que queda sobre la superficie después de exponerse a hidratación por el agua en el aire es un material pulvurulento blanco junto con el azufre libre, según se ha indicado, y este material deja de ser adherente a la superficie. La desintegración de la condición superficial que tiene lugar cuando se expone al agua de la atmósfera ha demostrado, no obstante, no ejercer un efecto notable sobre la composición que incorpora los principios del invento, en el sentido de que, cuando la superficie de dicha composición se establece a condiciones térmicas similares a las expuestas anteriormente, la delgada capa adherente del sulfuro alcalinotérreo se formará de nuevo sobre la superficie de la composición formando las mismas características de barrera térmica definidas anteriormente.

Cuando se emplea resina fenólica en la preparación de la composición que incorpora el invento, puede adoptar la forma de polvo o gránulos de resina fenólica producidos por molidura o reducción del tamaño de partícula de Bakelite (la palabra "Bakelite" es una marca registrada) o puede adoptar la forma de microglobos fenólicos producidos según la descripción de la patente N° 2.797.210 mencionada anteriormente. Según se indica en dicha patente, los microglobos tienen un tamaño de partícula muy diminuto con una densidad volumétrica relativamente baja. No obstante, el hecho es que la resina fe

nólica se expande por "formación de globos" y no ha demostrado ejercer ningún efecto material sobre las propiedades mencionadas anteriormente.

5 Además la novedad del invento consiste en el empleo de plásticos termoendurecibles en dicha composición donde a la temperatura de desintegración de la misma, el carbón resultante de dicha desintegración actúa como agente reductor primario, y en el sentido de que este régimen de desintegración del plástico termoendurecible se ve retardado por las características de barrera térmica por la formación de la delgada capa de sulfuro sobre la superficie de la composición.

10 Al llevar a cabo el procedimiento que incorpora los principios del invento, hemos descubierto que se puede emplear cualquier plástico termoendurecible que posea la propiedad de destrucción por calor en lugar de fusión o ebullición a temperaturas elevadas. Entre los plásticos termoendurecibles que se pueden emplear se encuentran las resinas fenólicas, úrea formaldehidos, melamina formaldehidos y polímeros o prepolímeros de dialilftalato. Los plásticos específicos citados se indican como ejemplos solamente y no como limitaciones de los plásticos termoendurecibles que pueden utilizarse, vuyo factor de necesidad es que al aplicar calor en los mismos, dichos plásticos termoendurecibles se desintegran para proporcionar carbón en íntimo contacto con el sulfato para llevar a cabo la reacción de reducción.

15 Hemos descubierto también que las mezclas íntimas similares de sulfuros alcalinotérreos y otros materiales carbonáceos como los plásticos que no son termoendurecibles, por ejemplo acetatos de polivinilo, tienen una tendencia a arder y forman inmediatamente carbón sobre la superficie del mate-

5 rial para desintegrar la composición y aparentemente no producen la formación de una capa adherente de sulfuro o vidriado y, por lo tanto, no actúan para controlar el régimen de la reacción que tiene lugar en la composición y/o el régimen de su erosión. La tendencia observada es que en estos otros materiales carbonáceos el material se funde aparentemente, hierve o se desintegra y arde sobre la superficie al contrario que la propiedad inesperada observada de la formación de una capa, película o vidriado adherentes de sulfuro sobre la superficie cuando se utilizan plásticos termoendurecibles y el régimen controlado de reacción debido a que dichos vidriados de sulfuro actúan para reflejar o dispersar las ondas de calor desde la superficie de la composición.

10

15 Además hemos observado que es aparentemente característico del invento el hecho de que la acción reductora primaria conseguida al régimen controlado, según se ha indicado anteriormente, se debe al desprendimiento del carbón dentro de la composición a la temperatura de desintegración del plástico termoendurecible y como resultado de dicha desintegración.

20 También se ha averiguado que para llevar a cabo el procedimiento que incorpora los principios del invento, se puede utilizar una rejilla de refuerzo antes del fraguado de la mezcla para aguantar las formaciones de fisuras o resquebrajamiento en la composición durante la aplicación de calor a la misma.

25

- N O T A -

30 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alte-

ren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UNA BARRERA TERMICA; caracterizándose por lo siguiente:

5

1ª.- Procedimiento para producir una barrera térmica, compuesta por un sulfuro alcalinotérreo, un sulfato alcalinotérreo y una fuente de carbón disponible, caracterizado porque comprende las etapas de: aglutinar partículas finas de la fuente de carbón disponible y sulfato alcalinotérreo juntos en una mezcla íntima y hacer reaccionar parte de la fuente de carbón disponible y sulfato alcalinotérreo juntos para formar una barrera térmica superficial consistente en sulfuro alcalinotérreo en forma de vidriado superficial.

10

15

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción química es una reducción de un sulfato alcalinotérreo por reacción con carbón para producir sulfuro alcalinotérreo y dióxido de carbono.

20

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el sulfato alcalinotérreo empleado se deriva de la clase consistente en hidrato de sulfato de berilio, hidrato de sulfato de magnesio, hidrato de sulfato cálcico, sulfato de estroncio y sulfato de bario.

25

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque la fuente de carbón disponible comprende plástico termoendurecible derivado de la clase consistente en resinas fenólicas, úrea-formaldehído y melamina-formaldehído que se desintegran al aplicar calor a los mismos para obtener carbón disponible.

30

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3,

caracterizado porque la fuente de carbón disponible es un plástico termoendurecible elegido del grupo consistente en polímeros o prepolímeros de ftalato de dialquilo.

5 6º.- Procedimiento según la reivindicación 4 ó 5, caracterizado porque la fuente de carbón disponible comprende acetatos polivinílicos además de dichos plásticos termoendurecibles.

10 7º.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque comprende la fase de aplicar una rejilla de refuerzo antes de endurecer la mezcla para resistir la formación de fisuras o resquebrajamientos en la composición durante la aplicación de calor a la misma.

15 8º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla íntima comprende una mezcla virtualmente uniforme de partículas finas de globos de resina fenólica incorporados en una matriz de yeso y agua.

20 9º.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la relación es 70 % en volumen de globos de resina fenólica y 30 % en volumen de yeso.

20 10º.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la relación en volumen de resina fenólica a yeso está relacionada con la densidad de la mezcla.

25 11º.- Procedimiento para producir una barrera térmica, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

12 OCT. 1974

PLASTONIUM AG.

J. GOMEZ ROEDO Y MODET

p. p. Fernando J. Gaita Fernández