



-9

NOV. 1974

431685

P.- 58.972

Int. Cl. C08F, B29D

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE 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 PIEZAS MOL
DEADAS CON ESTRUCTURA CELULAR"
(Clase Internacional C08f, B29d, C08k)



Para los más diferentes sectores se utilizan de modo preferente materiales sintéticos en forma de piezas moldeadas. Estas pueden ser fabricadas en serie de una manera más sencilla y, en lo que se refiere a su resistencia mecánica, tienen una serie de ventajas. No obstante, en muchos casos la inflamabilidad y la combustibilidad de estos materiales sintéticos, en sí apropiados para la correspondiente finalidad de utilización, se oponen a tal utilización. Así, por ejemplo, en el caso de materiales que son utilizados como materiales de construcción y para el revestimiento interior de espacios, son importantes no sólo la inflamabilidad en sí misma sino también el comportamiento durante una combustión frente al calor por radiación que se produce, el comportamiento de apagado y la conductividad de temperatura, especialmente a temperaturas elevadas por encima de 600/800°C. Por lo tanto, no han faltado intentos de incombustibilizar a estos materiales sintéticos combustibles. Para ello se prefieren compuestos de halógeno, de fósforo y de antimonio. No obstante, se ha comprobado que en un cierto número de materiales sintéticos muchos de estos componentes inhibidores de la combustión emigran hacia la superficie de la pieza moldeada y desde allí son eliminados por acciones mecánicas. De ello resulta un constante empobrecimiento del material sintético



co con componente protector contra la combustión, aumentando de nuevo correspondientemente la combustibilidad del material sintético.

5 Especialmente en el caso de materiales sintéticos espumados resultan dificultades no insignificantes, para acomodar los productos y las piezas moldeadas fabricadas a partir de ello, a las exigencias que se establecen para materiales sintéticos incombustibles, especialmente en el caso de su utilización como materiales de construcción.

10 De acuerdo con un procedimiento conocido de la memoria de publicación alemana 1.544.857 se producen elementos de construcción incombustibles y amortiguadores del ruido, polimerizando totalmente una emulsión de agua en aceite de estireno y/o de ésteres de ácido metacrílico y/o ésteres vinílicos con un contenido mínimo de 25% de agua. La incombustibilidad se logra haciendo que el agua de emulsión permanezca ampliamente en el elemento moldeado o de construcción y sea
15 mantenido allí de modo permanente. Para ello se aconseja cubrir las superficies externas de los elementos con láminas metálicas o láminas compuestas a base de metal, papel y material sintético. El agua puede ser retenida en los elementos producidos a partir de la emulsión así
20 mismo por adición de compuestos hidrófilos. En la publi
25


- 9 NOV 1974

cación se hace referencia también a la posibilidad de disminuir más duraderamente la inflamabilidad de dichos elementos moldeados mediante el empleo adicional de componentes inhibidores de la combustión, tales como por ejemplo compuestos de fósforo y compuestos halogenados, por ejemplo. De acuerdo con este procedimiento conocido se logra que la combustibilidad de los elementos producidos por medio del mismo sea disminuida considerablemente y que en el caso de someterlos a la acción de la llama la temperatura aumente sólo con lentitud. A título comparativo, una placa de 5,5 mm de espesor, producida a partir de una emulsión con poliéster insaturado y un contenido de agua de alrededor de 80% en peso, que está recubierta con una lámina de aluminio de 0,1 mm de espesor y es calentada con una llama de quemador-ventilador (1.150°C), tiene sobre el lado trasero después de 3 minutos una temperatura de 90°C, mientras que en una placa de amianto de igual espesor ya se mide después de 2 minutos una temperatura de 450°C. No obstante, la lámina de aluminio protege a la placa de material sintético en primer término de la acción del calor. No obstante, no puede evitarse que desde las piezas moldeadas, que han sido producidas de acuerdo con este procedimiento conocido con anterioridad, se desprenda con lentitud el agua. Con ello están aparejadas una contracción ulterior



1974

y una deformación de las piezas moldeadas así como una pérdida de incombustibilidad correspondiente a la cantidad desprendida de agua.

5 Emulsiones o espumas de emulsión endurecidas totalmente y deshidratadas, tal como se denominarán en lo que sigue, no pueden ser protegidas suficientemente contra la acción de la llama con los medios usuales, como consecuencia de la muy grande superficie.

10 Por lo tanto se ha buscado obtener posibilidades de ajustar la incombustibilidad de espumas de emulsión de modo tal que las piezas moldeadas que se forman a partir de ellas resistan incluso elevadas temperaturas de combustión y que este efecto protector no vaya disminuyendo al disminuir la densidad de las espumas de emulsión.
15

De acuerdo con la solicitud de patente española Nº 420.598, se encontró un procedimiento para la producción de piezas moldeadas con estructura celular por polimerización o endurecimiento total de emulsio-
20 nes de 25 a 90 partes en peso de agua en 75 a 10 partes en peso de una mezcla de resinas y monómeros polimeri- zados o endurecibles y en lo esencial líquida, en pre- sencia de catalizadores y eventualmente de emulgentes, agentes humectantes, aceleradores, inhibidores, compues-
25 tos reticuladores, plastificantes, materiales de carga y colorantes, a temperatura normal o elevada, con con-

31.10.74

- 9 NOV 1974

figuración. Especialmente, para ello, 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 que comienza el estado de dispersamiento estable, en el cual la emulsión en reposo ya no modifica la estructura de fase ni se descompone por cambio de fases bajo la influencia de la reacción de polimerización o de endurecimiento.

Después de ello, en la emulsión

1. se disuelven en finísima distribución por lo menos 5 a 30% en peso o más de una sustancia inorgánica incombustibles o mezcla de sustancias inorgánicas incombustibles o se reparten de un modo homogéneo en forma de polvo con un tamaño medio de granos no superior a 50 μ de diámetro y

2. se ajusta la emulsión en su grado de dispersión de manera tal que después de endurecimiento total o polimerización, el agua incorporada haya de ser



eliminada por secado, preferiblemente a temperaturas entre 15 y 50°C, y en el polímero quede después del secado un resto de agua no fijado de como máximo 8 a 10% en volumen, preferiblemente de 0 a 5% en volumen.

5 Evidentemente, el secado puede efectuarse también a temperaturas por encima de 50°C, pero entonces en un espacio de tiempo de unas pocas horas.

Para la preparación de las espumas de emulsión de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con el
10 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
15 que se copolimerizan con ellos. Estos monómeros deben contener en la molécula por lo menos un doble enlace olefínico, tal como por ejemplo $\text{CH}_2 = \text{C} \begin{smallmatrix} \diagdown \\ \delta \end{smallmatrix}$ o $\text{R}-\text{CH} = \text{C} \begin{smallmatrix} \diagdown \\ \delta \end{smallmatrix}$ o $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$. Estos compuestos son entre otros los que tienen grupos vinilo o α -alcohol-vinilo unidos a un
20 núcleo aromático, tales como por ejemplo estireno, divinilbenceno, trivinilbenceno, metilestirenos, α -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,
25



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 olefinicamente insaturados o cianuros orgánicos insaturados, tales como por ejemplo cloruro de vinilideno, cloruro de alilo, cloropreno, acrilonitrilo, así como alcoholes alifáticos insaturados, tales como por ejemplo isopreno, y éteres así como ésteres del alcohol alílico o del alcohol metálico, tales como por ejemplo ftalato de dialilo, metilumarato de metalilo, 1,2,3-tri-(aliloxi)-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 patente alemana 1.137.554. Con estos monómeros líquidos se pueden mezclar también monómeros gaseosos o sólidos, siempre 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



1974

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 poliésteres 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 α, β -etilénicamente insaturado, tal como por ejemplo ácido maleico, ácido fumárico y similares. Además de ello los poliésteres insaturados pueden contener también otros ácidos carboxílicos de valencia dos y mayor, tales como por ejemplo ácido endometilentetrahidroftálico, ácido tetrahidrotálico, ácido ftálico, ácido succínico, ácido adípico, ácido propiónico, ácido bencenotricarboxílico, ácido bencenotetracarboxílico, o también otros alcoholes polivalentes, tales como alcohol bencílico, 1,2-di-(aliloxi)-3-propanol-glicerina, pentaeritrita, así como ácidos hidroxicarboxílicos, tales como por ejemplo ácido 4-hidroximetilciclohexancarboxílico. También estas sustancias son conocidas en lo esencial de la memoria de pa-



tente 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 poliés-
5 teres autoemulsionantes se pueden utilizar también com-
puestos 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
10 vinílicos, que están disueltos en una mezcla de estireno 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 solubili-
15 dad para agua es igual o mayor que en el caso del éster metílico de ácido metacrílico.

Además de ello, se pueden añadir a la emulsión también polímeros de alto peso molecular que no se copolimerizan con el monómero. Estos consisten preferi-
20 blemente 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.

25 Con el fin de emulsionar una emulsión del tipo

5 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 sólo o en mezclas entre sí.

10 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 cm³ de esta solución. Con los emulgentes especialmente eficaces se llega a una visible sedimentación al incorporarse el agua.

15 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 policondensados que son totalmente insolubles en agua o casi insolubles en agua y contienen grupos hidrófilos,

10
- 9 NOV 1974

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 em
5 plearse 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 totali-
10 dad o en parte con bases orgánicas o inorgánicas. Pueden emplearse también 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 insa-
15 turados 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
20 que también se utilizan como componente de resina de la

- 9 NOV 1974

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

- 9 NOV 1974

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 polimerizable se emulsionan luego 25 a 90 partes en peso de agua. Con el fin de repartir el agua en la fase orgánica, pueden emplearse mecanismos agitadores, aparatos disolvedores habituales o dispositivos similares.

Con el fin de polimerizar o endurecer totalmente las porciones polimerizables o totalmente endurecibles de esta emulsión, se agregan a dicha emulsión catalizadores y aceleradores. Estos catalizadores, tales como por ejemplo álcalis, formaldehído, sulfóxilatos, persulfatos, peróxido de hidrógeno, hidrógenosulfito sódico o cloruro de cobalto, pueden ser solubles en agua. No obstante, existe asimismo la posibilidad



de utilizar catalizadores o aceleradores que, tales como por ejemplo peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, etilmetilcetonperóxido, ciclohexanonperóxido, azodiisobutironitrilo, N,N-diisopropilpara-toluidina, aminas terciarias tales como dimetilparatoluidina, dimetilani
5 lina o dietilanilina, y naftenato de cobalto, son solubles en la fase polimerizable. En algunos casos puede ser ventajoso, además de utilizar un catalizador o acelerador soluble en agua, emplear también uno que sea soluble en la fase que se ha de polimerizar. Estas sustancias con efecto catalítico deben ser añadidas a la
10 emulsión en cantidades de 0,1 a 10%, referido al peso total de dicha emulsión. Además de ello, a esta emulsión se pueden añadir también inhibidores, por ejemplo 4-etil-
15 -pirocatequina, 3-metil-pirocatequina, ter.-butil-pirocatequina, toluhidroquinona, hidroquinonas, 2-, 5- di-ter.-butilquinona, para-benzoquinona, plastificantes, materiales de carga y colorantes.

Al efectuar el emulsionamiento del agua en la
20 fase polimerizable, la emulsión es ajustada primero a un grado de dispersión que se encuentra en el margen característico para la correspondiente emulsión. A continuación, la porción polimerizable de la emulsión es endurecida totalmente, con configuración, de una manera
25 en sí conocida y la pieza moldeada resultante es even-



tualmente secada, tal como está descrito en la memoria de la solicitud de patente española Nº 420.598.

Para el procedimiento del invento y las piezas moldeadas producidas por medio del mismo, es esencial
5 que resulte una espuma de poros abiertos lo más fina que sea posible con un diámetro medio de celdas no superior a 50 μ , preferiblemente inferior a 20 μ , en la que el com-
ponente protector contra la combustión esté disuelto o esté contenido en distribución más uniforme en forma de
10 sustancia sólida finamente dividida. Evidentemente estos agentes protectores contra la combustión forman a temperaturas elevadas, juntamente con el material sintético, una capa de bloqueo, que es estable incluso a temperatu-
ras superiores a 800°C e impide una propagación de la
15 llama y por consiguiente de la combustión. Para la formación de una capa de bloqueo tan estable parece ser esencial también la estructura del material, finamente porosa de modo extraordinario, de la espuma de emulsión de
poros abiertos.

20 Mientras que compuestos orgánicos que contienen halógenos incluso juntamente con trióxido de antimonio en calidad de componente protector contra la combustión apenas ofrecen, en espumas de emulsión, ninguna pro-
tección contra la combustión, con las sustancias inorgáni-
25 cas que se han de emplear de acuerdo con el invento co-



mo agentes formadores de capa de bloqueo, incluso en
pequeñas cantidades, se obtiene un efecto que supera al
empleo de los mismos agentes en el caso de materiales
sintéticos libres de poros. Como agentes formadores de
5 capa de bloqueo y componentes protectores contra la com-
bustión se pueden emplear de acuerdo con el invento com-
puestos inorgánicos que desprenden agua a temperaturas
elevadas, que contienen por ejemplo vidrio soluble en
forma de disilicatos y trisilicatos de sodio o de pota-
10 sio, sulfato de calcio, ventajosamente como dihidrato,
silicatos tales como silicato de magnesio, silicato de
aluminio, compuestos de boro, tales como borax, hidróxi-
do de aluminio, amianto o sales que contienen fijada más
o menos cantidad de agua en forma de agua de cristali-
15 zación, que ceden a temperaturas más elevadas. Se logra
un efecto protector contra la combustión igualmente bue-
no con sustancias inorgánicas incombustibles, que al ser
sometidas a la acción de la llama desprenden dióxido de
carbono, tales como por ejemplo carbonato de calcio, gre-
20 da y similares. Estos componentes protectores contra la
combustión pueden ser incorporados en la emulsión en for-
ma de una solución acuosa o en forma de sustancias sól-
das pulverulentas.

Adicionalmente pueden emplearse compuestos que
25 a temperaturas elevadas desprenden gases inhibidores de



- 9 NOV. 1974

la combustión, tales como nitrógeno, CO_2 , SO_2 , por ejemplo bicarbonato de sodio, fosfato de amonio, sulfato de amonio. Los compuestos mencionados en último término deberán ser utilizados, no obstante, sólo con los componentes protectores contra la combustión que se han de emplear de modo preferente, que al someterse a la acción de la llama a la espuma de emulsión forman una capa de bloqueo bien aislante.

También pueden emplearse compuestos, tales como por ejemplo paraformaldehído, urea, fosfatos, dician diamida, ésteres de ácido fosfórico de la pentaeritrita, que a temperaturas elevadas (220 a 300°C) se hinchan para formar capas amortiguadoras inhibitoras de la combustión. Los agentes formadores de capas amortiguadoras pueden ser aplicadas también sobre las piezas moldeadas terminadas en forma de barnices o soluciones para la impregnación, mientras que los otros componentes protectores contra la combustión a utilizar de acuerdo con el invento son incorporados en la emulsión antes del endurecimiento total como agentes formadores de capa de bloqueo.

Incluso con pequeñas cantidades de los componentes protectores contra la combustión formadores de capa de bloqueo que antes se han mencionado, por ejemplo con cantidades de 5 a 20% en peso, referido a la emul-

10 23 013
- 9 NOV. 1974

sión, se obtiene una sobresaliente protección contra la combustión incluso a temperaturas elevadas superiores a 1.000°C.

5 Las piezas moldeadas incombustibles producidas de acuerdo con el invento tienen además la ventaja de que pueden ser apagadas con facilidad con agua y apenas se deforman bajo la acción de temperaturas elevadas. Tal capacidad de resistencia contra la acción de la combustión no podía ser prevista, ya que con los mismos agentes en el caso de resinas compactas apenas se logra un efecto similar.

15 A la emulsión del tipo de agua en aceite, a utilizar de acuerdo con el invento, se pueden añadir, de acuerdo con una variante preferida del procedimiento de acuerdo con el invento, también sustancias fibrosas y/o materiales de carga ligeros incluso de granulación más gruesa. Se han acreditado materiales sintéticos y materiales espumados que no se disuelven en la emulsión o no se descomponen por disolución marginal o hinchamiento en forma de partículas finísimas, eventualmente capaces de hinchamiento, esferas huecas, esferas macizas, así como materiales de carga con tamaños de partículas eventualmente mayores, tal como por ejemplo a base de poliuretanos, resinas de melamina, de urea, 25 de formaldehído, de fenol, resinas epoxídicas, poliámidas, poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinili-



1974

deno), acrilonitrilo, polimetacrilato, etc, o a base de sustancias inorgánicas hinchadas, tales como por ejemplo vidrio, perlitas, vermiculitas, escoria, piedra pómez. No obstante, son apropiadas también materia-
5 les aditivos pesados tales como cuarzo, grava, amianto. Los materiales de carga o aditivos adicionales antes mencionados pueden acrecentar de modo considerable en forma de fibras las propiedades mecánicas, especialmente la resistencia a la flexión de las piezas moldeadas
10 producidas de acuerdo con el invento.

También es posible utilizar de modo combinado los más diferentes materiales aditivos y de carga para hacer variar la densidad y las propiedades mecánicas tales como resistencia a la compresión y resistencia a la flexión, de las piezas moldeadas producidas de
15 acuerdo con el invento.

Los materiales de carga o aditivos pueden ser empleados en una granulación tan gruesa (por ejemplo de 10 a 30 mm o más de diámetro) que la emulsión de agua
20 en aceite, que ya contiene los componentes inorgánicos protectores contra la combustión, pueda ser introducida en los espacios intermedios entre los materiales aditivos, conteniendo esta emulsión de modo adicional también materiales aditivos en granulación fina apta para el deslizamiento (diámetro 0,05 - 2 mm).
25

SECRET
- 9 NOV 1974

Para la realización del procedimiento y para los efectos pretendidos con el mismo, es importante además la eliminación del agua en el espacio de un período de tiempo corto. Investigaciones realizadas han mostrado que el grado de contracción final en espumas de emulsión se logra sólo cuando se ha eliminado aproximadamente 75-85% del agua incorporada.

Un mayor contenido de agua de la pieza moldeada que consta de la espuma de emulsión y producida de acuerdo con el invento perjudica al buen efecto aislante del material poroso frente al calor y por consiguiente también a la resistencia y estabilidad de este material a temperaturas elevadas.

El agua de emulsión, que permanece en el producto o se desprende con mucha lentitud, proporciona indicación de que el agua debe difundirse hacia fuera desde las celdas cerradas. Precisamente este estado conduce, por secado irregular, a) a la deformación y, en el caso de acción de la llama, a una intensa formación de grietas. Resultan orificios, a través de los cuales pasan las llamas.

Un material predominantemente en forma de poros cerrados apenas recoge humedad después de haberse difundido el agua hacia fuera. En el caso de espumas de emulsión de poros abiertos puede ajustarse y obtenerse



la humedad residual, ventajosa para la protección contra la combustión, mediante utilización conjunta de sustancias higroscópicas y de las que contienen el agua fijada físicamente, que es desprendida a temperaturas elevadas, tomando en consideración para ello la humedad del aire. En el caso de acción del calor, el vapor de agua puede desprenderse desde los poros abiertos, sin que dentro de ellos se constituya una presión. Espumas de poros abiertos pueden ser llenadas con agua durante una combustión o en el caso de peligro de combustión, de manera que se obtienen efectos adicionales de apagado y de protección contra la combustión. El agua se elimina nuevamente por secado con rapidez y sin ningún daño. También se puede llevar a cabo una impregnación con agentes protectores contra la combustión.

Por lo tanto, de acuerdo con el invento, es necesario ajustar la estructura del material de modo tal que pueda efectuarse un secado sin obstáculos y que el agua no sea obligada a difundirse a través de las paredes de las celdas, es decir debe garantizarse suficientemente el carácter de poros abiertos. Esto puede comprobarse por un lado mediante la velocidad del proceso de secado propiamente dicho, igual que por ensayo en cuanto a la penetración de líquidos y gases, pero también, a título auxiliar por la velocidad de absorción de líquidos, por ejemplo en el ensayo de absorción de gotas. De

las masas de moldeo, piezas moldeadas y elementos de construcción incombustibles producidos de acuerdo con el procedimiento hay que exigir, por lo tanto, que ten gan un contenido de agua lo más pequeño que sea posible después del secado, preferiblemente no mayor de 0 a 5%, el cual contenido se ajusta la mayor parte de las veces por sí mismo por la humedad del aire.

El ajuste del carácter de poros abiertos del producto final endurecido totalmente a partir de una emul sión de agua en aceite puede lograrse de modo ventajoso ajustando la emulsión, preferiblemente con agentes protectores contra la combustión finamente divididos en cuanto a su grado de dispersión, eventualmente utilizan do agentes emulgentes, y en cuanto a la fina distribu ción mecánica mediante el agitador, por el número de re voluciones y el tiempo de agitación de la emulsión, de un modo tal que en el tiempo deseado después del endureci miento total se obtenga el necesario grado de secado. Al mismo tiempo se ajustan de este modo también las propie dades mecánicas que son dependientes del volumen de po ros, del grado de finura de la estructura y del compor tamiento entre celdas abiertas y celdas cerradas.

El grado de dispersión necesario puede ser de terminado de manera sencilla de acuerdo con un nuevo pro cedimiento, poniendo en relación la viscosidad de la emul

- 9 NOV 1974

sión por un lado con su estabilidad durante el endurecimiento total y la deshidratabilidad del producto endurecido totalmente por otro lado, tal como se ha publicado en la solicitud de patente española Nº 420.598.

5 Con aproximadamente seis experimentos de ensayo se puede determinar una curva a partir de la cual puede verse inequívocamente el grado de dispersión al que debe ser ajustada la emulsión, para deshidratar en corto plazo después del endurecimiento total a la pieza moldeada terminada.

10 Para ello, por ejemplo seis muestras de la emulsión de agua en aceite son endurecidas totalmente, en condiciones de carga por lo demás iguales, con viscosidad creciente, que puede ser ajustada por elevación del número de revoluciones, del tiempo de agitación, de la temperatura, pero también con los agentes emulgentes. De estas seis muestras totalmente endurecidas se comprueba el peso en húmedo y la deshidratación por secado a una temperatura de 23°C, con ventilación. El procedimiento puede también ser acortado, determinando la pérdida de peso poco después del endurecimiento total y después de haber eliminado el agua por succión, con depresión. Si se ponen en relación con la viscosidad las pérdidas de peso o las pérdidas de agua porcentuales,

15

20

25 resulta una curva a partir de la cual se puede determi-



nar la viscosidad más apropiada, que por un lado conduce a un producto suficientemente firme y por otro lado a un producto que se seca con rapidez.

5 La proporción entre poros abiertos y poros cerrados puede también ser determinada fácilmente igual a como arriba se ha indicado por medio de la velocidad y la cantidad de la absorción de líquidos (agua, alcohol) en probetas.

10 Ha de tenerse en cuenta que adiciones de agentes protectores contra la combustión y de materiales de carga pueden modificar a la emulsión de agua en aceite considerablemente en cuanto a su comportamiento. Una emulsión, que después del endurecimiento posee una velocidad de secado o un caracter de porosidad abierta suficiente, puede conducir por adiciones de materiales de carga a un sistema de celdas casi totalmente cerradas. El ajuste del grado de dispersión deberá efectuarse por lo tanto en lo posible con estas adiciones.

15 En la siguiente figura se representan, con ayuda de una representación gráfica, las variaciones de la velocidad de secado en función de la viscosidad. Puede reconocerse con claridad que las propiedades de los productos totalmente endurecidos son determinadas de modo previo con el ajuste del grado de dispersión.

25 Los valores representados gráficamente en la

10 25 50 75 100
- 9 Nov 1974
MAIL BOX

figura 1 se obtienen con una emulsión de agua en aceite que consta de 45 partes en peso de una resina de colada de poliéster insaturado y de 55 partes en peso de agua. En los ensayos se modificó en cada caso la viscosidad y se deshidrató la probeta correspondiente mediante succión. La pérdida de agua porcentual comprobada por succión es puesta en relación con la viscosidad antes del endurecimiento. La variación de la pérdida de agua en relación con la viscosidad depende de la estabilidad de la emulsión durante el endurecimiento total. El carácter de poros abiertos puede ser ajustado, tal como se reconoce con claridad, mediante el grado de dispersión, tal como se ha descrito en la solicitud de patente española Nº 420.598. El grado de dispersión es ajustado en un margen de secado todavía favorable, entre 1.500 y 200 cP, ya que en este margen vuelven a aumentar los índices mecánicos.

Las masas de moldeo y cuerpos moldeados producidos de acuerdo con el nuevo procedimiento alcanzan, con densidades bajas a partir de aproximadamente 0,15, una incombustibilidad y unas propiedades mecánicas que no podían ser esperadas, ni siquiera de modo aproximado.

Así, por ejemplo, una placa de 4 cm de espesor fabricada de acuerdo con el invento, que ha sido producida a partir de una emulsión con un contenido de agua

de 60%, una resina de poliéster modificada con estireno y 34% en volumen de vidrio expandido (granulación 1 a 5 mm), posee una densidad de 0,38 después del secado. En comparación con un material correspondiente y producido de acuerdo con un procedimiento conocido con anterioridad a partir de poliestireno expandido y cemento, y un material producido con espuma de poliéster y vidrio expandido, resultan los siguientes valores de resistencia mecánica.

Material	Densidad g/cm ³	Resistencia a la compresión kp/cm ²	Resistencia a la flexión kp/cm ²	Índice de conductividad del calor K
Poliestireno espumado/cemento	0,3 0,5	3 15	2 4	0,1 0,15
Poliéster espumado/vidrio expandido	0,37	32,5	-	0,06
Espuma de emulsión/vidrio expandido	0,37	60	30	0,047

En el caso de someterse a una acción directa de la llama a la placa de espuma de emulsión antes mencionada colocada en posición vertical, mediante un quemador de butano, que sobre la superficie de la placa genera una temperatura de 1.600°C, sólo después de 55 minutos se mide sobre el lado trasero de la placa, con un



- 9 NOV. 1974

5 termoelemento, una temperatura de 140°C. De este modo puede comprobarse que los materiales de carga utilizados por razones de ahorro favorecen la conducción de la temperatura de manera no insignificante, con menoscabo de la incombustibilidad.

10 Los favorables resultados de la espuma de emulsión producida de acuerdo con el invento pueden explicarse evidentemente por el hecho de que como consecuencia de la finura de la estructura de la emulsión totalmente endurecida, con desprendimiento del agua, se logra un excelente aislamiento con respecto a la temperatura, que apenas se altera incluso a temperaturas elevadas.

15 La limitada alteración del índice de conductividad del calor (kcal/m.h.°C) a temperaturas crecientes se deduce de la siguiente tabla:

	0°C	20°C	50°C
20 Espuma de emulsión sin material de carga, densidad 0,3	0,047	0,048	0,049
Espuma de emulsión con material de carga (mineral expandido)	0,0475	0,0485	0,05
Resina : material de carga = 1:1; densidad 0,35			

25 Por consiguiente, puede verse que la modifi-



cación del índice de conductividad del calor es menor que lo que es conocido para espumas aislantes convencionales, tal como por ejemplo a base de poliestireno.

5 Para caracterizar con mayor detalle las propiedades bajo la acción de la llama se llevan a cabo en lo que sigue ensayos comparativos, añadiéndose los componentes protectores contra la combustión, a utilizar de acuerdo con el invento, a resinas compactas y a espumas de emulsión.

10 Tal como ya se ha mencionado, en el caso de realizarse el procedimiento de acuerdo con el invento por ajuste del grado de dispersión, la porción de celdas abiertas en el producto totalmente endurecido es determinada de modo previo, y hace posible que se pueda
15 eliminar sin ningún gasto en un tiempo lo más corto que sea posible de 75 a 85% del agua incorporada con la emulsión. De este modo se obtiene la estructura celular abierta evidentemente necesaria para la protección contra la combustión de los productos de acuerdo con el
20 invento, y en la pieza moldeada producida de acuerdo con el invento se puede garantizar también el ajuste del agua residual tomando en consideración la humedad del aire, la adición de sustancias higroscópicas y de los aditivos que contienen el agua combinada físicamente,
25 hasta una cantidad situada preferiblemente entre 0 y 5%,



1974

como máximo de 14%, referida al volumen.

El ventajoso contenido de agua residual varía dependiendo de la densidad y de la combustibilidad del material y de su contenido de materiales de carga. Es ventajoso que al llevarse a cabo el procedimiento del invento se tomen en consideración agentes emulgentes y medidas que conduzcan a espumas de poros abiertos, y que están descritas en la patente de los Estados Unidos Re 27.444, en la patente de los Estados Unidos 373.487 y en las patentes belgas 785.091 y 741.308.

No obstante, en estas publicaciones no se indican las medidas que conducen a un pequeño contenido residual de agua en el producto secado. En las siguientes investigaciones, por lo tanto, partiendo de tres recetas para espumas de emulsión, se lleva a cabo en primer término el ajuste del pequeño contenido de agua en el producto final por medio del grado de dispersión. En la tabla siguiente se especifica la composición de la carga para las espumas de emulsión y con la viscosidad indicada se determina el valor que garantiza una adecuada deshidratación y un adecuado carácter de poros abiertos del producto con los agentes protectores contra la combustión incorporados.

La composición de las probetas varía solamente en cuanto a la cantidad del agua añadida a la emul-



- 9 NOV. 1974

5 sión, en cuanto a la viscosidad y en cuanto a los diferentes agentes protectores contra la combustión experimentados en el ensayo de combustión. La producción de las probetas se efectúa de una manera conocida. Las porciones polimerizables de la carga y de la adición soluble en ella - sin agente acelerador - son formuladas con agua para formar la emulsión de agua en aceite. A la emulsión de agua en aceite terminada, al agua o a la resina se añade a elección el agente protector contra la combustión, y al final se incorpora con agitación el peróxido junto con los materiales de carga. La emulsión es colada en un recipiente de polietileno de 7 x 7 x 3 cm y es endurecida totalmente. Antes de retirarse el cuerpo moldeado por colada se determina el peso en húmedo y la probeta se seca a 23°C hasta obtenerse peso constante. Se determinan el contenido residual de agua y se lleva a cabo el ensayo de combustión. En el ensayo de combustión (véase Tabla 2) la probeta es sujeta en posición vertical y es sometida a la acción de la llama en ángulo recto con un quemador de butano, que en su núcleo de llama de color azul claro genera una temperatura de 1.600°C. El núcleo de la llama de 1600°C es orientado sobre la superficie del cuerpo de ensayo o probeta de manera tal que en este lugar, sobre una superficie con un diámetro de alrededor de 15 a 20 mm, resulte una temperatura de aproximadamente 1.600°C. Sobre el lado trasero de la parte de la probeta se vigila la temperatura con



un termoelemento, durante un tiempo de 5 minutos, a través de una perforación alejada del núcleo de la llama en una distancia de 10 mm. De modo adicional se mide la profundidad de la cavidad de combustión resultante por la acción de la llama en el centro, después de haber eliminado las porciones carbonizadas.

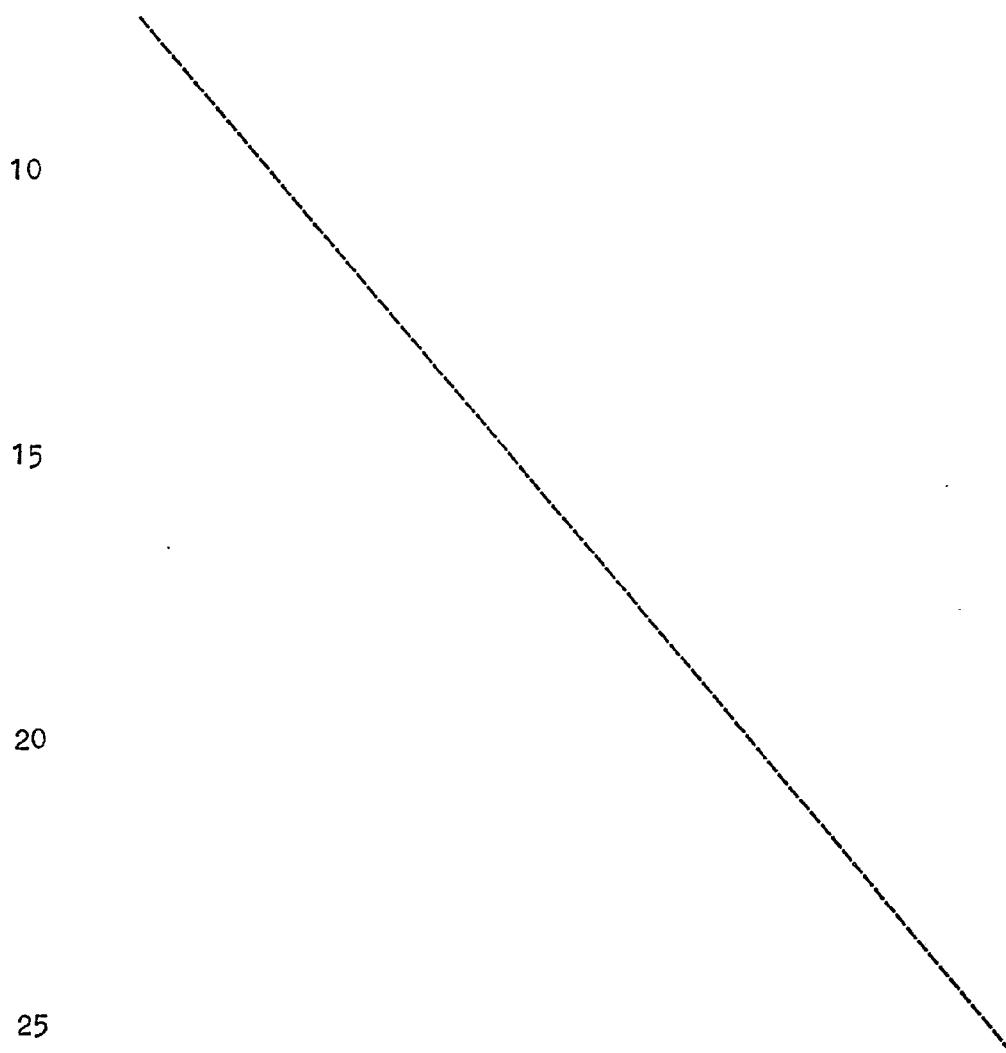


Tabla. N^o 1.

Ensayo número	1	2	3-13	14	15	16	17	18	19
Resina	UP 1	UP 2	UP 1	x	x	x	x	x	x
	80	90	80	x	x	x		x	x
Polímero									
Monómero	MMA	St.	MMA	x	x	x	x	x	x
	20	10	20	x	x	x		x	x
Pasta de peróxido de benzoilo con % en peso de peróxido de benzoilo	3,0	3,0	3,0	x	x	x		x	x
Agente acelerador dimetil-para-toluidina	0,3	0,3	0,3	x	x	x		x	x
Inhibidores	C 10	C 10	C 10	x	x	x		x	x
Emulgente, producto de condensación de propilenglicol y etilén glicol	P 123								
	1,5	1,0	1,5	x	x	x		x	x
Agua	125	125	125	125	150	200	300	125	x
Tiempo de agitación en segundos	150	180	150	180	180	180	210	180	x
Temperatura de la emulsión en °C	25	23	23	23	24	24	24	23	x
Viscosidad en cP	1500	1600	1800	2600	2800	3800	3500	1800	x
Tiempo de gelificación en minutos	12	5,5	6	5	5	6	5	5,5	6





-5 DIC. 1974

En la Tabla 1 se utilizan en lo que sigue las siguientes abreviaturas:

UP = resinas de poliésteres insaturados.

5

10

15

20

Polímeros.

1. Producto usual en el comercio de anhídrido de ácido maleico y de ácido ftálico y propilénglicol; contenido de estireno 35%, viscosidad 650-100 cP a 20°C, índice de acidez inferior a 30 = UP 1.

2. Resina de colada de poliéster usual en el comercio a base de ácido "Het" *; tipo 1110 de acuerdo con la norma DIN 14.946, contenido de cloro 27%, índice de acidez máximo 30, contenido de estireno 25% = UP 2.

1. Poli(éster metílico de ácido metacrílico) (polímero en suspensión a base de 95% de MMA

25

* Acido clorado polivalente utilizado en la preparación de poliésteres insaturados autoextinguibles.



-5 DIC. 1974

y 5% de acrilato de butilo).

Tamaño de granos alrededor de
20-50 u = PM.

5

1. Estireno = St.
2. Ester metílico de ácido meta-
crílico = MMA.
3. Acrilonitrilo = AN
4. Ester butílico de ácido acrí-
lico = ASB
5. Dimetacrilato de etilén-
glicol = EGM.

10

Peróxidos.

1. Próximo de benzoilo al 50%
= BP

Agente acelerador.

15

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

Inhibidor

1. C 10 (fabricante Oxido)

Emulgente

1. Pluronic 123 (fabricante
Wyandott) : producto de con-
densación de propilén-
glicol y etilén-
glicol = P 123.

20

25

Tabla No 2.

Número de probeta	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Temperatura del lado trasero, medida después de:													
1'	100	20	35	48	40	30	35	33	32	23	20	30	24
2'	-	30	100	100	100	50	57	44	43	28	25	45	27
3'	-	100	-	-	-	68	73	55	55	34	33	50	34
4'	-	-	-	-	-	77	82	65	60	43	42	58	45
5'	-	-	-	-	-	80	87	75	65	62	50	66	53
Profundidad de la cavidad de combustión después de haber eliminado la capa carbonizada, en mm. x = más de 10 mm.	x	x	x	x	x	6	4,5	6	7	8	5	9	7,5
Agente protector contra la combustión utilizado	-	Sb ₃ O ₃	arcilla expandida	Cuarzo 2-3mm	Vidrio espumado 1mm	Perlit 10-100µ	Grada	Grada	Silica Al. Na de Na	Disilicato de Na			Borax
Proporción en peso del agente protector contra la combustión por 100 partes en peso de emulsión.	-	1,33	13,9	286	40	22,8	249	22	22	10	22	7	10
Peso del cuerpo de ensayo en estado húmedo	165	170	184	275	110	115	271	147	143	170	170	148	170
Peso del cuerpo de ensayo después de 48 horas	124	110	135	245	85	85	250	120	115	133	135	115	135
Peso del cuerpo de ensayo en estado seco	82	85	110	238	65	68	235	112	95	92	95	93	88
Agua residual al realizar el ensayo de combustión en % en peso	4,24	3,0	8,0	5,0	4,0	4,5	3,0	16	10	5	5,8	12	1,9



Tabla Nº 2.

ENSAYO CON PLACAS DE
20 x 33 x 4 cm.

Número de probeta	14	15	16	17	18	19
Temperatura del lado trasero, medida después de :					Min.	
1'	30	30	36	30	10'	24
2'	37	40	55	40	20'	25
3'	46	55	65	45	30'	35
4'	65	58	70	50	40'	50
5'	100	65	75	60	50'	85
					55'	140
Profundidad de la cavidad de combustión después de haber eliminado la capa carbonizada, en mm. x = más de 10 mm.	10	6	6	6		35
Agente protector contra la combustión utilizado	hidróxido de Al	Al	hidróxido de Al	hidróxido de Al	Borax hidróxido de Na. 1:5	
Proporción en peso del agente protector contra la combustión por 100 partes en peso de emulsión.	10	22	20	20		12 15
Peso del cuerpo de ensayo en estado húmedo	146	170	170	200		2400
Peso del cuerpo de ensayo después de 48 horas	82	98	65	60		1800
Peso del cuerpo de ensayo en estado seco	80	67,3	85	90		1150
Agua residual al realizar el ensayo de combustión en % en peso	3,5	1,3	5,8	5,0		5

31.10.74

I 37 I



10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
841
842
843
844
845
846
847
848
849
850
851
852
853
854
855
856
857
858
859
860
861
862
863
864
865
866
867
868
869
870
871
872
873
874
875
876
877
878
879
880
881
882
883
884
885
886
887
888
889
890
891
892
893
894
895
896
897
898
899
900
901
902
903
904
905
906
907
908
909
910
911
912
913
914
915
916
917
918
919
920
921
922
923
924
925
926
927
928
929
930
931
932
933
934
935
936
937
938
939
940
941
942
943
944
945
946
947
948
949
950
951
952
953
954
955
956
957
958
959
960
961
962
963
964
965
966
967
968
969
970
971
972
973
974
975
976
977
978
979
980
981
982
983
984
985
986
987
988
989
990
991
992
993
994
995
996
997
998
999
1000

Con los ensayos realizados según lo antedicho deben explicarse a modo de ejemplo el proceder de acuerdo con el invento y los resultados logrados con el nuevo procedimiento.

5 En el ensayo 1 la probeta no contiene ningún tipo de protección contra la combustión. La probeta comienza a quemarse en su totalidad inmediatamente después de ser sometida a la acción de la llama y ya después de 1 minuto la probeta ha sido atravesada por la
10 combustión en un orificio de 3,5 cm de anchura. El ensayo es interrumpido. La probeta ha perdido tres cuartas partes de su peso.

 En ensayo 2 se efectuó con una resina de poliéster clorado usual en el comercio, con un contenido
15 de parafina clorada de 20%, y con adición de 5% de trióxido de antimonio. Después de aproximadamente más de 2 minutos la probeta se ha quemado totalmente.

 En los ensayos 3 a 5 el comportamiento del material es demostrado en el caso de utilización de materiales de carga con granulación más gruesa, a saber
20 con cuarzo (diámetro 2-3 mm), arcilla expandida (diámetro 2-3 mm) y vidrio de borosilicato (diámetro 1 mm). Tampoco son satisfactorias estas probetas ya que en su
25 totalidad comienzan a quemarse sobre la superficie y después de corto tiempo se alcanza sobre el lado trasero



la temperatura máxima de 100°C.

Una inequívoca mejora se logra, no obstante, con perlita y greda, utilizándose para la perlita una mezcla a base de porciones muy finas con diámetros de
5 gramos de alrededor de 40 μ , y de porciones más gruesas hasta de 2 mm.

Los ensayos 3 a 8 recibieron las adiciones tomando en consideración los siguientes puntos de vista. Se parte del hecho de que para la protección contra
10 la combustión son importantes las proporciones de distribución entre las sustancias protectoras contra la combustión y las sustancias en combustión. Las adiciones, en los ensayos 3 a 8 antes mencionados, se llevaron a cabo por lo tanto en porciones en volumen, a saber,
15 en cada caso, por una porción en volumen de emulsión se añadieron dos porciones en volumen del material de carga. Las probetas 3 a 5 con materiales de carga gruesos comienzan a quemarse inmediatamente sobre toda la superficie, y la temperatura de 100°C se alcanza sobre
20 el lado trasero ya después de un corto tiempo. Se diferencian claramente de ello las probetas 6, 7 y 8 con perlita y con greda previstas de materiales de carga más finos. En el presente caso se puede comprobar ya una protección contra la combustión claramente más eficaz.
25 La mezcla de perlita de partículas finas y de par



tículas gruesas satisface ya las condiciones necesarias para la realización del procedimiento, igual que lo hace también la greda.

5 En los ensayos 9 a 13 se comprueba la protección contra la combustión con diferentes silicatos y con bórax. Se muestra que la temperatura medida sobre el lado trasero aumenta con lentitud y moderadamente. La profundidad de la cavidad de combustión se encuentra entre 5 y 9 mm. Por encima del lecho de combustión se propaga una capa aislante más o menos firme y sólida, que después de su eliminación permite reconocer un comportamiento irreprochable del material tratado con la llama. Los ensayos 14 a 17 se llevan a cabo con concentraciones crecientes de agentes protectores contra la combustión y con volúmenes de poros crecientes, y se muestra que la protección contra la combustión no disminuye ni siquiera con densidades más bajas, sino que incluso aumenta. En los ensayos 18 y 19 se comprueba la resistencia a la combustión con placas de 4 cm de espesor, que habían sido producidas a partir de una emulsión con 55% de agua y resina de colada de poliéster saturado utilizando una mezcla de silicato (ensayo 18) e hidróxido de aluminio (ensayo 19) y vidrio expandido (diámetro de granos 20 a 30 mm). La proporción en volumen entre el material de carga y la emulsión provista

10

15

20

25

10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
841
842
843
844
845
846
847
848
849
850
851
852
853
854
855
856
857
858
859
860
861
862
863
864
865
866
867
868
869
870
871
872
873
874
875
876
877
878
879
880
881
882
883
884
885
886
887
888
889
890
891
892
893
894
895
896
897
898
899
900
901
902
903
904
905
906
907
908
909
910
911
912
913
914
915
916
917
918
919
920
921
922
923
924
925
926
927
928
929
930
931
932
933
934
935
936
937
938
939
940
941
942
943
944
945
946
947
948
949
950
951
952
953
954
955
956
957
958
959
960
961
962
963
964
965
966
967
968
969
970
971
972
973
974
975
976
977
978
979
980
981
982
983
984
985
986
987
988
989
990
991
992
993
994
995
996
997
998
999
1000

con agentes protectores contra la combustión es de 1:2. Acerca del ensayo 19 se informó ya con mayor detalle en la descripción que antecede.

5 En ambos ensayos se mide sólo después de 55 a 58 minutos, a una distancia de 4 cm del máximo de temperatura del lado opuesto, una temperatura de 140°C. En este caso, esta temperatura máxima después de un tiempo de aproximadamente 55 a 58 minutos sobre el lado trasero, está limitada a la inmediata acción del quemador sobre un círculo que tiene un diámetro de aproximadamente 10 25 mm. La temperatura disminuye en la porción circundante con rapidez a 60-70°C y llega a aproximadamente 30°C a una distancia de 6 cm desde el lecho de combustión sobre el lado trasero. La parte o pieza no es dañada por 15 el quemador excepto las porciones sometidas a la acción directa de la llama. La profundidad de la cavidad de combustión es de 35 mm. En el ensayo 19, después de 60 minutos, la llama llegó hasta el lado trasero, mientras que en el ensayo 18 el lado trasero permaneció totalmente sin dañar. 20

Para reducir la inflamabilidad propiamente dicha se pueden emplear los mismos agentes con concentración más elevada, pudiendo estar limitado esto a determinadas partes o superficies. Además de mediante una 25 impregnación adicional de la superficie, se puede reprimir



la inflamabilidad por concentración más elevada del agente protector contra la combustión en la superficie o por posterior recubrimiento. En este caso, se puede hacer uso también, de modo ventajoso, de agentes secantes fijadores de agua, por ejemplo por medio de adición de pequeñas cantidades de sales higroscópicas tales como cloruro de calcio, cloruro de litio, glicerina, alcoholes superiores, glicoles, carbohidratos, celulosa, y sustancias que se enriquecen con agua debido a la humedad del aire. El pequeño enriquecimiento con agua que resulta de ello apenas perjudica, o no perjudica de ninguna manera, a la capacidad aislante del material ni tampoco al secado. El contenido de humedad puede ser ajustado por consiguiente con mucha exactitud y se conserva un máximo incluso con bajos grados medios de humedad del aire de 25 a 30%.

De acuerdo con el procedimiento según el invento se obtienen piezas moldeadas con estructura celular, cuyos volúmenes de poros son de 25 a 85% en volumen y cuyos poros están abiertos en su parte predominante. Estas piezas moldeadas están caracterizadas por un contenido de compuestos inorgánicos incombustibles en cantidades de 5 a 20% en peso -referido al peso de la pieza moldeada - y por un contenido de agua residual de como máximo 8 a 14% en volumen, preferiblemente de 0



1974

a 5% en volumen, referido al volumen total de la pieza moldeada. Mediante adecuada configuración se pueden producir de acuerdo con el procedimiento según el invento todos los elementos de técnica de construcción que se utilizan en la industria de la construcción. Así, por ejemplo, es posible producir de acuerdo con el procedimiento del invento las piezas moldeadas necesarias para la erección de paredes, tales como por ejemplo paneles de pared, cuerpos similares a ladrillos de diferentes conformaciones y dimensiones, elementos de revestimiento de paredes, vigas, columnas, refuerzos, bastidores de puertas y ventanas, paneles de puertas y similares. Asimismo, pueden fabricarse para fines constructivos encofrados, elementos individuales de encofrados, placas de encofrado y elementos soportantes que están reforzados, por ejemplo, con fibras de vidrio. De modo correspondiente al procedimiento del invento las emulsiones invertidas pueden encontrar utilización también para el llenado por colada de espacios huecos debidos a la técnica de la construcción o en forma de masas de enlucido. El procedimiento del invento se puede llevar a cabo también cuando las emulsiones invertidas han sido rociadas sobre paredes ásperas o sobre las que están provistas con un recubrimiento o garantía de soporte tal como por ejemplo placas de mate-



rial fibroso o metal desplegado nervado y luego son endurecidas totalmente. De acuerdo con el procedimiento del invento pueden generarse también soportes para depósitos de aceite, petróleo y agua así también como para bañeras y dispositivos similares. Además, es posible fabricar, de acuerdo con el procedimiento del invento, revestimientos de tubos, capas aislantes así como paredes aislantes y piezas moldeadas aislantes completas.

10 No obstante, también se pueden fabricar de acuerdo con el procedimiento del invento muebles, partes de muebles, guarniciones interiores de viviendas, tales como por ejemplo entrepaños, rebordes, marcos de cuadros, dispositivos para colgar cortinas, etc. El
15 procedimiento de acuerdo con el invento ofrece además las posibilidades de fabricar piezas moldeadas que pueden ser utilizadas para equipar y guarnecer espacios grandes como partes para la fabricación industrial, tales como por ejemplo cajas envolventes, equipos provisionales de asilo y albergue y cubriciones de tejados,
20 en los más diferentes sectores de empleo.

Dado que las piezas moldeadas del invento, producidas según el procedimiento de acuerdo con el mismo, se manifiestan prácticamente incombustibles al ser sometidas a la acción de la llama, dichas piezas moldeadas
25



pueden ser empleadas también como las denominadas paredes o muros protectores contra la combustión así como en calidad de puertas protectoras contra la combustión (antifuego).

5 Los materiales de acuerdo con el invento tienen, además de ello, la ventaja esencial de que son ampliamente estables frente a las condiciones climáticas y no experimentan la putrefacción. Debido a su volumen de poros relativamente elevado y a su pequeño contenido de agua libre, las piezas moldeadas producidas de acuerdo con el invento en comparación con una
10 pieza moldeada porosa, cuyos poros están totalmente llenos con agua, son muy ligeras y prácticamente no manifiestan ninguna contracción ulterior. Las piezas moldeadas de acuerdo con el invento pueden ser designadas en
15 lugar de ello como excelentemente ajustadas a su forma. Incluso en las condiciones extremadas de un fuego tempestuoso las piezas moldeadas de acuerdo con el invento mantienen su forma durante largo tiempo.

20 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 7 de Noviembre de 1973, bajo el Nº P 23 55 597.7, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25



REIVINDICACIONES

5

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:

10

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 por que en la emulsión se disuelve en distribución finísima por lo menos 5 a 20% en peso de una sustancia inorgánica incombustible o mezcla de sustancias inorgánicas incombustibles, o se distribuye uniformemente en forma de polvo con tamaños de granos medios no superiores a

15

20

25

me
31.10.74



50 μ de diámetro, y la emulsión se ajusta en su grado de dispersión de modo tal que después de la polimerización o del endurecimiento total el agua incorporada puede ser eliminada con facilidad por secado, y en el polímero queda un resto de agua no fijada de como máximo 8 a 14 % en peso, preferiblemente de 0 a 5% en volumen.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en calidad de sustancias o mezclas de sustancias inorgánicas incombustibles se emplean las que desprenden agua a temperatura elevada.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque en calidad de sustancias o mezclas de sustancias inorgánicas incombustibles se emplean las que desprenden dióxido de carbono al ser sometidas a la acción de la llama.

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque además de las sustancias o mezclas de sustancias inorgánicas incombustibles se emplean compuestos que desprenden gases inhibidores de la combustión a temperaturas elevadas.

5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque además de las sustancias o mezclas de sustancias inorgánicas incombustibles y de los

31.10.74

MG

12 JUN 1975

5 compuestos eventualmente presentes, que desprenden gases inhibidores de la combustión a temperaturas elevadas, se añaden compuestos que a temperatura elevada se hinchan para formar capas de cubierta inhibidoras de la combustión que forman una espuma aislante contra el calor y contra la acción de la llama.

10 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque las piezas moldeadas son impregnadas adicionalmente en forma de un barniz o de una solución con compuestos que a temperatura elevada se hinchan para formar capas de cubierta inhibidoras de la combustión que forman una espuma aislante frente al calor y contra la acción de la llama.

15 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque las sustancias inorgánicas incombustibles son incorporadas por agitación en la emulsión en cantidades de 5 a 30% en peso, referido al peso total de dicha emulsión.

20 8ª.- Procedimiento para la fabricación de piezas moldeadas con estructura celular.

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

6-6-75

Mc



12 JUN 1975

Esta Memoria consta de cuarenta y nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

12 JUN. 1975

P.A.

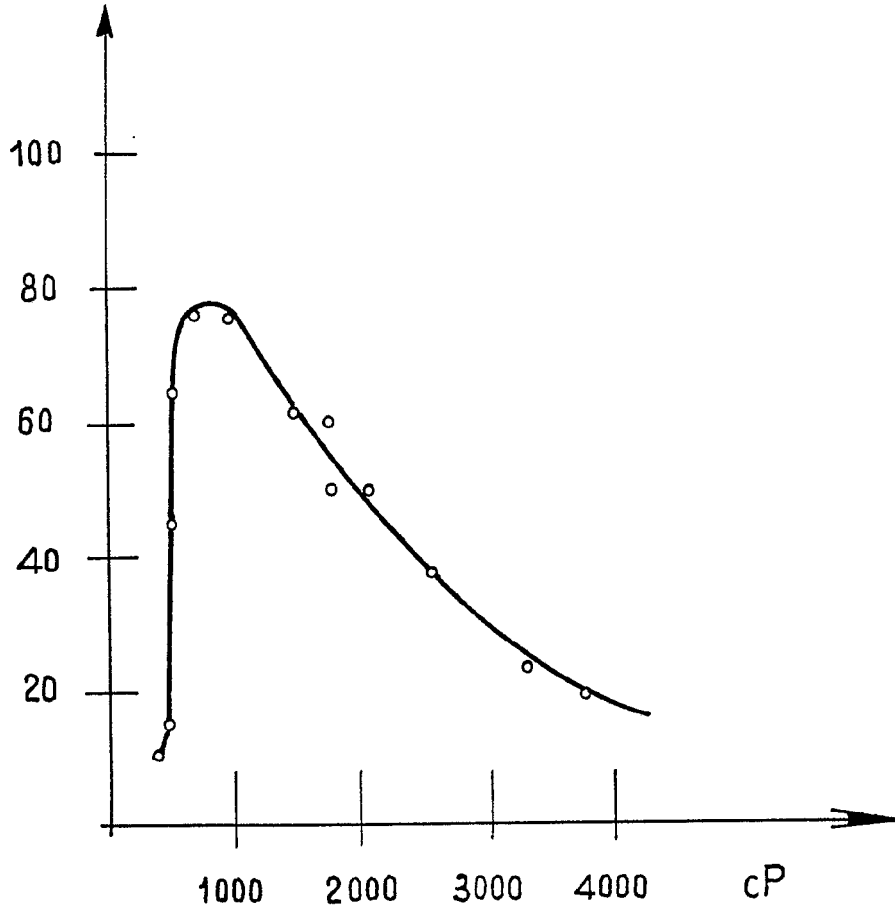
Fernando de Elizaburu
Por Poder.

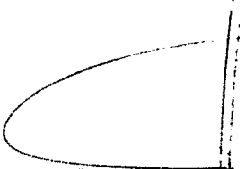
6-6-75
VGD.

- 49 -



21 ENE. 1975




Fernando de Elzaburu
For Poder.