

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO (21) 442.645	(10) A 1
(22) FECHA DE PRESENTACION	14-11-75	

**PATENTE DE INVENCION**

(3) PRIORIDADES:	(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
	524.721	18 de Noviembre de 1.974	EE.UU. de A.
	524.732	18 de Noviembre de 1.974	EE.UU. de A.
	537.870	2 de Enero de 1.975	EE.UU. de A.
	557.542	12 de Marzo de 1.975	EE.UU. de A.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	----------------------------------	--

(64) TITULO DE LA INVENCION

**PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPUESTOS FENOLICOS DE MOLDEO.**

(71) SOLICITANTE (S)

**OWENS-CORNING FIBERGLAS CORPORATION, entidad norteamericana,**

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

**Fiberglas, Tower, Toledo, Ohio, EE.UU. de A.**

(72) INVENTOR (ES)

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

**D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET**

**POOR  
QUALITY**

PATENTE DE INVENCION

Docket No. P15741AC.

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPUESTOS FENOLICOS DE MOLDEO

---

*Solicitante:* OWENS-CORNING FIBERGLAS CORPORATION, entidad norteamericana, residente en Fiberglas Tower, Toledo, Ohio, EE.UU. de A.

---

La producción de artículos de moldeo fenólicos ya constituye una técnica antigua, habiendo implicado, en el transcurso de los años, el empleo de dos tipos diferentes de condensados de fenol-formaldehído: novolacas y resoles. Las novolacas se produjeron mediante condensación de formaldehído

5 y fenol en una relación molar de aproximadamente 1:1 o ligeramente menor, y normalmente en presencia de un agente de condensación ácido. La condensación se llevó a cabo esencialmente hasta su término, de modo que la novolaca se hiciera insoluble en agua y pudiera separarse del agua asociada y utilizarse para formular un compuesto de moldeo mediante mezclado con un agente de curado, normalmente hexametilentetraamina y otros aditivos tales como cargas, refuerzos y agentes de desprendimiento del molde. Los artículos de moldeo se produjeron a continuación en moldes apareados mediante el método de "calor-presión" descrito en la patente anterior de Baekeland.

15 Ya se han producido artículos de moldeo mediante una técnica de colada a partir de resoles: condensados parciales de formaldehído y fenol en una relación molar superior, normalmente de como mínimo 1:5:1 aproximadamente; la condensación se lleva a cabo por calentamiento, normalmente en presencia de un agente de condensación alcalino fijo. La condensación se interrumpe en un punto final deseado interrumpiendo el calentamiento y acidificando a un pH deseado en el cual la condensación a temperatura ambiente es comparativamente baja. La colada se puede producir entonces a partir del condensado parcial añadiendo un "endurecedor", por ejemplo una solución de ácido clorhídrico o fosfórico en glicerina o en un glicol y colando la composición resultante en un molde. El curado procede a temperatura ambiente o ligeramente mayor. Una descripción detallada de los condensados de fenol-formaldehído aparece en The Chemistry of Phenolic Resins, Martin, John Wiley & Sons, Inc., 1956, y referencias relacionadas.

30 La técnica anterior (Patente USA No. 3.502.610) sugiere también que se pueden producir laminados, revestimientos, artículos de moldeo y espumas expandidas a partir

de una resina de fenol polihídrico-aldehído que contiene 2 a 6 % de cemento hidráulico, basado en el peso del fenol polihídrico. Se dice que el cemento disminuye la viscosidad de la resina y proporciona a la misma, resistencia a elevada temperatura y propiedades ignífugas.

5

Se ha desarrollado ahora resinas termoendurecibles que contienen cantidades estequiométricas de cemento. Esto es cierto tanto en el caso en donde se produce la resina antes de la mezcla con el cemento o en donde se mezcla el cemento con los monómeros antes de producir la resina. El término "cantidades estequiométricas" tal y como se utiliza en esta solicitud, quiere dar a entender que está presente cemento suficiente para reaccionar con todo el agua presente inicialmente en el sistema más cualquier agua de reacción formada durante el curado del sistema.

10

15

En uno de los sistemas, la resina se produce antes de la mezcla con el cemento. De aquí en adelante se hará referencia a estos sistemas como "sistemas de resina". Según otro desarrollo, el cemento se mezcla con los monómeros antes de la producción de la resina. A continuación, se hará referencia a estos sistemas como "sistemas de monómero". Ambos sistemas tienen excelentes propiedades ignífugas y productoras de baja cantidad de humo. Asimismo, tienen propiedades físicas comparables a los compuestos de moldeo fenólicos convencionales.

20

25

Según otra forma de realización, se ha mejorado las propiedades de resistencia de estos sistemas de moldeo añadiendo a los compuestos de moldeo agentes de acoplamiento de como mínimo (a) un organosilano que contiene al menos dos grupos silano hidrolizables en donde la distancia entre dos

30

puntos cualquiera de hidrólisis sobre una fibra de vidrio es superior a la distancia entre dos grupos silano hidrolizables cualquiera en el organosilano o (b) un aminoalquilsilano.

5                   Según otra forma de realización convencional, se ha mejorado las propiedades de flujo en el molde y se ha reducido el sangrado superficial de estos sistemas, mediante la provisión de una resina compuesta, cemento y arcilla.

10                   La resina puede ser un condensado de fenol-formaldehído, un condensado de fenol-aminoplasto-formaldehído, un condensado de aminoplasto-formaldehído, un condensado de furfural, un condensado de alcohol furfurílico o un condensado de resorcinol-formaldehído o un condensado de fenol-aminoplasto-formaldehído.

15                   La relación molar de formaldehído a fenol se puede variar dentro de amplios límites a la hora de producir las resinas de esta invención. Realmente, y según uno de los sentidos, no existe límite superior en esta relación a causa de que se ha encontrado que el cemento Portland cura al formaldehído a un estado infusible. En la práctica, se prefiere utilizar  
20                   una relación molar de formaldehído a fenol del orden de 1:1 a 5:1. Más convenientemente, esta relación oscila entre 1,5:1 y 3:1.

25                   Las resinas de esta invención resultan muy adecuadas para utilizarse como compuestos de moldeo y en especial para utilizarse en un molde cerrado. El fraguado o curado del cemento se presenta por hidratación. El fraguado de la mayor cantidad de cemento en las resinas de esta invención requiere la presencia de grandes cantidades de agua. Durante el moldeo, el cemento liberará al compuesto de moldeo de cualquier agua resultante de la condensación o curado. No se puede decir lo mis-  
30

mo de las resinas descritas en la Patente USA No. 3.052.610 que contienen solo pequeñas cantidades de cemento hidráulico. Estas resinas solo se pueden utilizar en moldes abiertos en donde el agua puede escapar a la atmósfera.

Estos compuestos de moldeo tienen buena ignifugación y propiedades de baja formación de humo. Se pueden utilizar para formar bardas, utensilios tales como bañeras, y revestimientos.

10 Una arcilla es un sedimento de origen natural o una roca sedimentaria compuesta de uno o más minerales y com-  
puestos accesorios, siendo el conjunto normalmente rico en alú-  
mina hidratada o en óxido de hierro, predominantemente en par-  
tículas de tamaño coloidal o casi coloidal, y desarrollando  
15 normalmente plasticidad cuando se pulverizan y humectan sufi-  
cientemente. Los estudios modernos han clasificado a los mine-  
rales de arcilla en cuatro grupos cristalinos y un grupo no  
cristalino (1) el grupo del caolín, (2) el grupo de la attapulgita, (3) el grupo diversamente denominado de ilita, bra-  
vasita o hidromica, (4) el grupo de attapulgita y (5) alofano,  
20 el cual es el grupo no cristalino. Las arcillas que se utili-  
zan en esta invención son del grupo cristalino del caolín. Más  
específicamente, los caolines que se han utilizado por la pre-  
sente invención se clasifican como arcillas cerámicas. Las ar-  
cillas cerámicas, como ya se sabe, incluyen: arcillas caolín-  
25 cas residuales, arcillas caolínicas sedimentarias, arcillas  
en bolas, arcillas fogueadas y arcillas preparadas a partir  
de esmaltes de porcelana. Se ha encontrado que la arcilla en  
bolas aproximadamente No. 4 Old Mine que suministra Kentucky-  
Tennessee Clay Co., situada en Mayfield, Kentucky, es parti-  
30 cularmente adecuada para utilizarse en esta invención. La ar-

cilla en bolas aproximadamente No. 4 Old Mine tiene un color crudo que oscila entre gris medio y un color fogueado, como 12, de blanco grisáceo claro. El análisis químico típico de la arcilla en bolas del No. 4 aproximadamente Old Mine, es el siguiente:

5

10

15

<u>Ingrediente</u>	<u>% en peso</u>
Dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ )	52,1
Dióxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	31,1
Dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ )	1,6
Oxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	0,8
Oxido de calcio ( $\text{CaO}$ )	0,4
Oxido de magnesio ( $\text{MgO}$ )	0,3
Oxido de potasio ( $\text{K}_2\text{O}$ )	1,0
Oxido de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ )	0,3
Pérdida por ignición	12,4
Total	<u>100,0</u>

20

El 99 % de las partículas que constituyen la arcilla en bolas del No. 4 aproximadamente Old Mine, son más finas de 20 micras y el 68 % de las partículas son más finas de 1 micra.

25

La cantidad de arcilla cerámica a utilizar en un compuesto de moldeo según la invención, es del orden de 5 a 40 % en peso aproximadamente del peso total del compuesto de moldeo, incluido la arcilla. Preferiblemente, la arcilla cerámica está presente en una cantidad del orden de 10 a 20 % en peso aproximadamente del peso total del compuesto de moldeo.

30

Los cementos hidráulicos se definen ampliamente como mezclas en polvo preparadas a partir de sílice, alúmina, cal, óxido de hierro y magnesia, que endurecen cuando se mezclan

con agua. Los cementos hidráulicos incluyen los cementos portland, de aluminato cálcico, magnesia, cementos naturales, cementos de mampostería, cementos puzolánicos y de escorias. Para los fines de esta invención, el término "cemento" se entenderá como incluyendo todos los cementos hidráulicos y todos los productos de cemento. Los productos de cemento, tal y como aquí se utilizan, incluyen aquellos materiales de construcción en los cuales los constituyentes activos o de endurecimiento son derivados de magnesio o calcio. Los productos de cemento normalmente utilizados incluyen productos de cal y productos de yeso.

Como anteriormente se ha indicado, la presente invención se puede llevar a cabo utilizando cualquiera de dos sistemas.

Los dos sistemas son el sistema monómero y el sistema resina. En ambos sistemas, la cantidad de cemento añadido es del orden de 1 a 20 partes en peso aproximadamente de cemento por una parte en peso del agua total de cada sistema.

En el sistema monómero, la resina se forma en contacto con el cemento. En función del porcentaje de agua de la solución aldehído-agua utilizada, puede ser necesario añadir agua adicional o separar algo de agua de reacción. El agua total en este sistema se ajusta para que esté dentro de la gama de 0,15 a 5 moles aproximadamente de agua total por 1 mol de aldehído en el sistema.

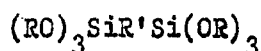
En el sistema resina, la resina se produce antes de su mezcla con el cemento. En este sistema, se determina el agua total, se lleva a cabo el ajuste de agua y se añade cemento en consecuencia. La adición o separación de agua puede ser necesario o no. El agua total de este sistema se de-


termina como sigue. Se coloca una muestra de la resina en un plato de pesada de aluminio y se anota el peso inicial. A continuación, el plato de aluminio y su contenido se colocan en un horno y se seca a unos 110°C durante un periodo de  
5                    se extrae del horno el plato de aluminio, se deja enfriar a temperatura ambiente y se anota el peso final. La resina restante es una masa sólida curada. A continuación, se determina el porcentaje de sólidos de la resina dividiendo el peso final por el peso inicial. Suponiendo que se utilizan  
10                    proporciones estequiométricas de todos los ingredientes y que se lleva a cabo una reacción al 100 % prácticamente, se supone que el agua comprende el porcentaje total de volátiles (1000 - porcentaje de sólidos). Por lo tanto, el porcentaje de volátiles multiplicado por el peso inicial de la resina pro-  
15                    porciona el agua total del sistema resina.

Los compuestos de moldeo de esta invención pueden contener de 0,01 a 10 % en peso de agentes de acoplamiento, basado en el peso total de los compuestos de moldeo. Preferiblemente, esta gama oscila entre 0,01 y 5 % en peso.

20                    Con respecto a los agentes de acoplamiento, un aminoalquilsilano particularmente adecuado es gamma-aminopropiltriethoxisilano que se dispone en el comercio a partir de Union Carbide bajo la designación de producto "A-1100" y de General Electric bajo la designación de producto "SC-3900".  
25                    También resulta adecuado N-beta (aminoetil)-gamma-aminopropiltrimetoxisilano disponible en el comercio a partir de Union Carbide bajo la designación de producto "A-1120" y a partir de Dow-Corning bajo la designación de producto "Z-6020".

30                    El organosilano que contiene al menos dos grupos silano hidrolizables, tiene la fórmula:



en la que R es un grupo alquilo o arilo con 1 a 10 átomos de carbono y R' es un grupo alquileo o fenileno con 1 a 15 átomos de carbono. Un segundo agente de acoplamiento silénico, particularmente adecuado, es bis(beta-trimetoxisililetil)ben-  
ceno  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2$    $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ .

5

Los compuestos de moldeo de esta invención se pueden moldear mediante cualquier método de moldeo apropiado. Son particularmente adecuados para utilizarse como compuestos de moldeo laminares (SMC) o como compuestos de moldeo en masa (BMC). Cuando se utilizan de este modo, el compuesto de moldeo se utiliza en una cantidad de 10 a 95 % en peso aproximadamente de la composición total, reforzando las fibras de vidrio en una cantidad de hasta 80 % en peso aproximadamente de la composición total completando el resto de la composición total las cargas.

10

15

Las cargas preferidas son carbonato cálcico y alúmina.

Tanto en SMC como en BMC, es preferible que se añada un agente de desprendimiento del molde en una cantidad de hasta un 5 % en peso del compuesto de moldeo laminar en masa. Un agente de desprendimiento del molde particularmente adecuado es estearato de zinc.

20

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención.

25

EJEMPLO 1

<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u>	<u>Relación molar</u>
Formaldehido	127,90	3,1
Fenol	67,10	1
Oxido de calcio	3,78	
Diciandiamida	3,35	
Urea (líquido)	20,06	

30

El fenol y el formaldehído se cargan en un reactor, se mezclan y se calienta a una temperatura de 43°C. Se añade entonces, en un periodo de 2 horas, el catalizador de óxido de calcio, mientras se mantiene la temperatura en 43°C. La temperatura de los reactantes se incrementa a 52°C en un periodo de 30 minutos y se mantiene entonces a esta temperatura durante 90 minutos más. La temperatura se eleva luego a 60°C durante un periodo de tiempo de 30 minutos y se mantiene a esta temperatura hasta que el contenido en formaldehído libre oscila entre 7 y 7,2 % en peso. Se añade la diciandiamida, en un periodo de 30 minutos, a 60°C, y la reacción se enfría a 40,5°C en el transcurso del siguiente periodo de media hora. La urea se añade a 40,5°C y se efectúa luego la neutralización cuando la temperatura desciende por debajo de 38°C por adición de una mezcla de 20 % en peso de ácido fosfórico y 80 % en peso de ácido sulfúrico a un pH de 7,2 a 7,3.

Las propiedades físicas de la resina del ejemplo 1, son las siguientes:

Curado de golpe	77 segundos
Fenol libre	1,2 %

EJEMPLO 2

En un recipiente de acero inoxidable, se mezclan los siguientes materiales:

	<u>Peso, gramos</u>
Resina del ejemplo I	5000
Cemento Portland	2500
Cemento de yeso	2500
Alúmina trihidratada	2000
Estearato de zinc	200

La composición resultante se co-deposita con

cabos de fibra de vidrio corta, sobre una película de poli-  
 éster en movimiento que tiene un ancho de aproximadamente  
 61 cm y una longitud indefinida. Se pone en contacto una se-  
 gunda película de poliéster, igualmente con un ancho de 61 cm  
 5 y longitud indefinida, con la superficie superior de la masa  
 tipo lámina de fibras de vidrio depositadas y mezcla resina-  
 cemento y se mueve con la masa y la primera lámina. A partir  
 de la masa se cortan láminas con aproximadamente 61 cm por  
 51 cm por 0,31 cm, dejando a las películas de poliéster sobre  
 10 los dos lados principales de la misma. Se producen artículos  
 de moldeo a partir de estas láminas entre boquillas planas  
 apareadas: 5 minutos a 149°C y 170 kg/cm<sup>2</sup>.

Las láminas producidas como antes se ha descrito,  
 se ensayan con respecto al módulo de flexión, resistencia a  
 15 la flexión, resistencia a la tracción y resistencia al impac-  
 to con entalladura Izod: (1) según se han moldeado y (2) des-  
 pués de que han sido sometidos en un autoclave durante 16 ho-  
 ras. Los resultados de este ensayo se resumen en la siguiente  
 tabla.

En los ejemplos, la resistencia a la flexión y mó-  
 dulo de flexión se determinaron según la norma ASTM D790, la  
 resistencia a la tracción se determinó según la norma ASTM  
 D638 y la resistencia al impacto se determinó según la norma  
 ASTM D256.

TABLA

	Resistencia a la fle- xión	Módulo de flexión	Resistencia a la trac- ción	Resistencia al impacto con entalla- dura I20d kg.m/cm
	kg/cm <sup>2</sup> x 10 <sup>3</sup>	kg/cm <sup>2</sup> x 10 <sup>6</sup>	kg/cm <sup>2</sup> x 10 <sup>3</sup>	
30 Según moldeadas	0,84	0,07	0,30	0,446
Después de 16 horas de auto- claveado	0,54	0,05	0,17	0,325

Estos resultados demuestran que las resinas termo-  
endurecibles de esta invención poseen propiedades físicas que  
les hacen muy convenientes para utilizarse como compuestos de  
moldeo. Se encontró que los artículos moldeados eran ignífugos  
5 y tenían baja capacidad de producción de humo. Igualmente, fue-  
ron curados fácilmente en un recipiente cerrado.

### EJEMPLO 3

Se produce un condensado de fenol-urea-formaldehído  
a partir de 1.240 partes de fenol, 2.600 partes de formaldehído  
10 al 52 %, 2.500 partes de cemento Portland, 1.290 partes de  
urea, 2.500 partes de cemento de yeso, 2.500 partes de alúmina,  
400 partes de estearato de zinc y 800 partes de hielo. El fe-  
nol, formaldehído, urea y 100 partes del cemento Portland  
se cargan en un recipiente de acero inoxidable equipado con  
15 un agitador tipo propulsor y un intercambiador térmico indi-  
recto. Esta carga se agita durante 18 horas, en cuyo tiempo se  
hace circular agua de refrigeración a través del intercambia-  
dor térmico indirecto para mantener la temperatura de la carga  
en unos 68°C. Después de un periodo de reacción preliminar de  
20 18 horas, se añade, a los productos reactantes, en el recipien-  
te, el resto del cemento Portland, yeso, alúmina, estearato  
de zinc e hielo. La composición resultante, que es un conden-  
sado de fenol-formaldehído, se co-deposita con cabos de fibra  
de vidrio corta sobre una película de poliéster en movimiento  
25 que tiene un ancho aproximado de 61 cm y una longitud indefi-  
nida. Dichas fibras se prepararon a partir de un cristal que  
contenía aproximadamente 54 % de sílice, 14 % de alúmina, 4,5%  
de magnesia, 17,5 % de óxido de calcio y 10 % de trióxido de  
boro. A continuación se revistieron con un apresto de poliés-  
30 ter que contenía un lubricante y gamma-aminopropiltriétoxisi-

lano.

5 Se puso en contacto una segunda película de poli-  
éster, bien de 61 cm de ancho y de longitud indefinida, con la  
superficie superior de la masa tipo lámina de fibras de vidrio  
depositadas y condensado de fenol-formaldehido y se movió con  
la masa y la primera lámina. A partir de la masa se cortaron  
láminas denominadas "compuesto de moldeo laminar" de la masa  
de condensado y fibras de vidrio de aproximadamente 61 cm por  
10 51 cm por 0,31 cm, dejando a las películas de poliéster sobre  
cada uno de los dos lados principales de las mismas. Se produ-  
jeron artículos de moldeo a partir de estas láminas entre bo-  
quillas planas apareadas: 5 minutos a 149°C y 20 kg/cm<sup>2</sup>.

15 Las láminas producidas como anteriormente se ha  
descrito, fueron ensayadas con respecto al módulo de flexión  
(ASTM D-790), resistencia a la flexión, resistencia a la trac-  
ción (ASTM D-638) y resistencia al impacto con entalladura  
Izod (ASTM D-256): (1) según se moldearon; (2) después de que  
habían sido auto-claveadas durante 16 horas a 108°C; y (3)  
después de que habían sido sumergidas en agua hirviendo duran-  
te 2 horas. Los resultados de estos ensayos se resumen en la  
20 siguiente tabla para diversas relaciones de fibras de vidrio  
a condensado de fenol-formaldehido.

Designación de la muestra	Densidad de la resi- na en la película (g/m <sup>2</sup> )	Densidad de la fibra de vidrio en la película (g/m <sup>2</sup> )
1	11.366,6	2.500
25 2	11.366,6	2.000
3	11.366,6	1.500
4	11.366,6	1.000
5	11.366,6	900

Designación de la muestra	kg/cm <sup>2</sup> x 10 <sup>3</sup> Resistencia a la Flexión			kg/cm <sup>2</sup> x 10 <sup>6</sup> Módulo de flexión			kg/cm <sup>2</sup> x 10 <sup>3</sup> Resistencia a la tracción			kg/cm Resistencia al impacto con entalladura Izod		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
1	0,500	0,574	0,410	0,073	0,060	0,063	0,221	0,235	0,189	0,451	0,477	0,473
2	0,509	0,455	0,375	0,068	0,049	0,054	0,211	0,219	0,161	0,348	0,346	0,394
3	0,364	0,386	0,327	0,050	0,038	0,042	0,160	0,151	0,112	0,228	0,296	0,344
4	0,282	0,323	0,263	0,038	0,039	0,034	0,094	0,105	0,088	0,245	0,229	0,279
5	0,288	0,262	0,189	0,039	0,024	0,029	0,090	0,086	0,069	0,153	0,183	0,230

Designación de la muestra	kg/cm <sup>2</sup> x 10 <sup>3</sup> Resistencia a la flexión			kg/cm <sup>2</sup> x 10 <sup>6</sup> Módulo de flexión			k Res ció
	A	B	C	A	B	C	A
1	0,500	0,574	0,410	0,073	0,060	0,063	0,2
2	0,509	0,455	0,375	0,068	0,049	0,054	0,2
3	0,364	0,386	0,327	0,050	0,038	0,042	0,1
4	0,282	0,323	0,263	0,038	0,039	0,034	0,0
5	0,288	0,262	0,189	0,039	0,024	0,029	0,0

kg/cm <sup>2</sup> x 10 <sup>3</sup> Resistencia a la tracción			kg/cm Resistencia al impacto con entalladura Izod		
A	B	C	A	B	C
0,221	0,235	0,189	0,451	0,477	0,473
0,211	0,219	0,161	0,348	0,346	0,394
0,160	0,151	0,112	0,228	0,296	0,344
0,094	0,105	0,088	0,245	0,229	0,279
0,090	0,086	0,069	0,153	0,183	0,230

Se ha encontrado que el condensado ferbólico producido como anteriormente se ha descrito tiene una vida en almacenamiento suficientemente larga, bajo las condiciones ambientales ordinarias, de modo que el compuesto de moldeo laminar producido a partir del mismo, en el espacio de 4 horas, es satisfactorio, y el compuesto de moldeo laminar, mismo, tiene una vida en almacenamiento superior a 3 semanas. Deberá apreciarse que este periodo es adecuadamente largo para hacer un empleo ordinario del material a la hora de producir láminas u otros artículos de moldeo totalmente factibles.

Los datos de la tabla anterior muestran un resultado inesperado: una disminución comparativamente ligera en la resistencia de los artículos de moldeo, tal y como se indica por los datos, después de 2 horas de autoclaveado a 108°C y después de 2 horas en agua hirviendo, indica que las fibras de vidrio no fueron afectadas apreciablemente por el cemento. Esto es inesperado debido a que las fibras de vidrio de la composición indicada, distribuidas en una relación de refuerzo con una mezcla hidratada de partes iguales de cementos Portland y de yeso, deberían al menos destruirse virtualmente en un periodo de 16 horas de autoclaveado a 108°C. Por otro lado, los datos de la tabla anterior, indican que solamente se presenta una ligera deterioración de las fibras durante el autoclaveado o durante la ebullición.

Para demostrar la excelente ignifugacidad de los artículos de moldeo producidos según el método del ejemplo 3, se produjeron paneles que se ensayaron con respecto a ignifugacidad, contribución como combustible y desarrollo de humo, en comparación con paneles como actualmente se están produciendo en el comercio. Los paneles según la invención:

se produjeron a partir de un condensado de fenol-urea-formaldehido producido como se ha descrito en el ejemplo 3 anterior, a partir de la carga mostrada más 20 partes de 1,2-bis-trimetoxisililetano. Se produjeron láminas como se ha descrito en el ejemplo 4 a partir del condensado resultante y fibras de vidrio co-depositadas con el condensado en proporciones tales que las fibras de vidrio constituyan sustancialmente un 22 % del condensado y fibras. Las fibras de vidrio se produjeron a partir de un cristal que tenía la composición indicada en el ejemplo 1 anterior y revestidas con un apresto de poliéster que contenía gamma-metacriloxipropiltrimetoxisilano. Los paneles, de 53,3 mm x 61 cm x 0,31 cm, se moldearon entonces a partir de las láminas resultantes: 143°C durante 5 minutos a una presión de 60 toneladas. Estos paneles fueron ensayados, ensayo del tunel ASTM E-84, contra paneles que en la actualidad están siendo vendidos, obteniéndose los siguientes resultados:

	<u>Paneles producidos según la invención</u>	<u>Paneles comerciales actuales</u>
20 Propagación de llama	20	90 a 110
Contribución como combustible	0	25 a 50
Desarrollo de humo	2	400 a 500

En cada caso, la obtención de un bajo número en el ensayo del unel E-84, indica un mejor comportamiento que la obtención de un número superior.

#### EJEMPLO 4

Este ejemplo demuestra el sistema monómero en el cual se utiliza una combinación de cementos. Se utilizaron los siguientes ingredientes:

<u>Ingredientes</u>	<u>Peso, gramos</u>	<u>Relación molar</u>
Fenol	94	1
Solución al 50% de formaldehído en agua	144,2	2,5
Cemento Portland	171,3	
Cemento de yeso	171,3	
Agua desionizada	45	

5

10

Los ingredientes se pueden mezclar en cualquier orden y mediante cualquier procedimiento de mezclado apropiado. Sin embargo, es preferible añadir los cementos en dos etapas para permitir controlar la reacción exotérmica resultante para evitar así el fraguado inmediato de los cementos.

25

En este ejemplo, se añade, a un vaso de precipitados, a temperatura ambiente, 94 g de fenol, 144,2 g de una solución al 52 % de formaldehído en agua, 45 g de agua y 10 g de cemento Portland. La mezcla se agita y la reacción exotérmica avanza inmediatamente.

20

El vaso de precipitados se enfría con agua para evitar el calentamiento a una temperatura superior a 60°C. Se deja enfriar la mezcla a temperatura ambiente en cuyo momento se añaden al vaso de precipitados, con agitación, los restantes 161,3 g de cemento Portland y 171,3 g de cemento de yeso. El producto resultante se recupera como un compuesto de moldeo. El cemento de yeso utilizado fue Hydracal B-11 disponible en el comercio a partir de United States Gypsum.

25

#### EJEMPLO 5

30

Se añaden 8,7 g de gamma-aminopropiltriethoxisilano a 580,8 g del sistema monómero del ejemplo 1. La adición se efectúa a temperatura ambiente en un vaso de precipitados y con agitación. El producto resultante se recupera como un

compuesto de moldeo. El gamma-aminopropiltriethoxisilano fue "A-1100" disponible a partir de Unión Carbide.

EJEMPLO 6

5 Se añaden 8,7 g de bis-(beta-trimethoxisilyletil)-  
benceno, un agente de acoplamiento silánico con dos grupos  
silano hidrolizables, a 580,8 g del sistema monómero del  
ejemplo 1. La adición se efectúa a temperatura ambiente en  
un vaso de precipitados, con agitación. El producto resultante  
se recupera como un compuesto de moldeo.

EJEMPLO 7

10 Se añaden 4,35 g de gamma-aminopropiltriethoxisilano  
y 4,35 g de bis(beta-trimethoxisilyletil)benceno, un  
agente de acoplamiento silánico con dos grupos silano hidrolizables,  
a 580,8 g del sistema monómero del ejemplo 1. La  
15 adición se efectúa a temperatura ambiente en un vaso de precipitados,  
con agitación. El producto resultante se recupera como un compuesto  
de moldeo. El gamma-aminopropiltriethoxisilano fue "A-1100" suministrado  
por Unión Carbide.

EJEMPLO 8

20 En un recipiente de acero inoxidable, a temperatura ambiente,  
con agitación, se introducen 5.000 g de la resina del ejemplo 1,  
2.500 g de cemento Portland y 2.500 g de cemento de yeso. El producto  
resultante se recupera como un compuesto de moldeo.

EJEMPLO 9

25 Se añaden 5,25 g de gamma-aminopropiltriethoxisilano a 350 g del sistema resina del ejemplo 6.

30 La adición se efectúa a temperatura ambiente en un vaso de precipitados,  
con agitación. El producto resultante se recupera como un compuesto de moldeo. El gamma-ami-

nopropiltriethoxisilano es "A-1100" suministrado por Unión Carbide.

EJEMPLO 10

Se añaden 5,25 g de bis(beta-trimethoxisilyl)benzene, un agente de acoplamiento silánico con dos grupos silano hidrolizables, a 350 g del sistema resina del ejemplo 6. La adición se efectúa a temperatura ambiente en un vaso de precipitados, con agitación. El producto resultante se recupera como un compuesto de moldeo.

EJEMPLO 11

Se añaden 2,62 g de gamma-aminopropyltriethoxysilane y 2,62 g de bis(beta-trimethoxysilyl)benzene a 350 g del sistema resina del ejemplo 6. La adición se efectúa a temperatura ambiente en un vaso de precipitados, con agitación. El producto resultante se recupera como un compuesto de moldeo.

EJEMPLO 12

Este ejemplo demuestra la incorporación de resina en un compuesto de moldeo laminar (SMC). Se utilizan los siguientes ingredientes:

<u>Ingredientes</u>	<u>Peso, gramos</u>
Resina del ejemplo VI	10.000
gamma-aminopropyltriethoxysilane	10
bis(beta-trimethoxysilyl)benzene	10
Alúmina	2.000
Estearato de zinc	200

Los ingredientes anteriores se pueden mezclar en cualquier orden y mediante cualquier procedimiento de mezclado adecuado. Sin embargo, en este ejemplo, se mezclan del siguiente modo. La resina se carga primero en un recipiente de mezclado de acero inoxidable, a temperatura ambiente. A

continuación se añaden, con agitación, el gamma-aminopropil-trietoxisilano y el bis(beta-trimetoxisililetil)benceno. Mientras se continúa la agitación y se mantiene la temperatura ambiente, se añade la alúmina seguido por el estearato de zinc.

5                   La composición resultante se codeposita con cabos de fibra de vidrio corta sobre una película de polietileno en movimiento con un ancho aproximado de 61 cm y de longitud indefinida. Se pone en contacto una segunda película de polietileno, también de 61 cm de ancho y de longitud indefinida,  
10 con la superficie superior de la masa tipo lámina de fibra de vidrio depositadas y mezcla resina-cemento, y se mueve con la masa y la primera lámina. A partir de la masa se cortan láminas, de aproximadamente 61 cm, 51 cm, 0,31 cm, dejando a las películas de polietileno sobre cada uno de los dos lados principales de las mismas. Se producen artículos de moldeo a partir de estas láminas entre boquillas planas apareadas, efectuándose el moldeo durante 5 minutos a 149°C y 70 kg/cm<sup>2</sup>.

15                   Las láminas producidas como anteriormente se ha descrito, fueron ensayadas con respecto al módulo de flexión, resistencia a la flexión, resistencia a la tracción y resistencia al impacto con entalladura Izod: (1) moldeadas y (2) después de autoclavar las láminas durante 16 horas a una temperatura de 108°C. Los resultados de este ensayo se resumen en la siguiente Tabla en donde se compara a un control,  
20 en el cual las láminas se produjeron a partir de un compuesto de moldeo que utilizaron el mismo sistema de resina sin agente de acoplamiento.  
25

TABLA

	<u>Control</u>	<u>EJEMPLO 12</u>	
5	Resistencia a la flexión, $\text{kg/cm}^2 \times 10^3$ (moldeadas)	0,839	1,360+
	Resistencia a la flexión, $\text{kg/cm}^2 \times 10^3$ (después de 16 horas de autoclaveado)	0,535	0,766
	Módulo de flexión, $\text{kg/cm}^2 \times 10^6$ (moldeadas)	0,077	0,119
10	Módulo de flexión, $\text{kg/cm}^2 \times 10^6$ (moldeadas) (después de 16 horas de autoclaveado)	0,053	0,091
	Resistencia a la tracción, $\text{kg/cm}^2 \times 10^3$ (moldeadas)	0,305	0,542
15	Resistencia a la tracción, $\text{kg/cm}^2 \times 10^3$ (después de 16 horas de autoclaveado)	0,168	0,305
	Resistencia al impacto con entalladura Izod $\text{kg/m/cm}$ (moldeadas)	0,446	0,360

20

En los ejemplos, la resistencia a la flexión y el módulo de flexión fue determinado según la norma ASTM D790, la resistencia a la tracción se determinó según la norma ASTM D638 y la resistencia al impacto se determinó según la norma ASTM D256.

25

Estos resultados demuestran que los compuestos de moldeo de esta invención poseen propiedades físicas que los hacen muy convenientes para utilizarse como compuestos de moldeo. Se encontró que los artículos moldeados eran ignífugos, tenían baja capacidad de producción de humo y disponían de una resistencia mejorada. En adición, los artículos moldeados se curaron fácilmente en un molde cerrado.

30

EJEMPLO 13

Este ejemplo demuestra el mejor modo de preparar un compuesto de moldeo de esta invención y su incorporación en un compuesto de moldeo laminar (SMC). Se utilizan los siguientes ingredientes:

5

<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso por 100 partes</u>
Resina del ejemplo I	35,2
Cemento Portland	17,6
Cemento de yeso	17,6
10 Arcilla cerámica	14,0
Fibra de vidrio	14,0
Estearato de zinc	1,4
gamma-aminopropiltriétoxissilano	0,1
Tetraétoxissilano	0,1

15

Los ingredientes anteriores se mezclan en cualquier orden y mediante cualquier procedimiento de mezclado adecuado. Sin embargo, en este ejemplo, se mezclaron del siguiente modo. La resina se carga primero en un recipiente de mezclado de acero inoxidable a temperatura ambiente. A continuación, se añade secuencialmente, a temperatura ambiente, con agitación, la cantidad total de cemento Portland y la cantidad total de cemento de yeso. Mientras se continúa la agitación y se mantiene la temperatura ambiente, se añaden la arcilla cerámica y el estearato de zinc seguido por los dos agentes de acoplamiento. El producto se recupera como un compuesto de moldeo. La arcilla cerámica utilizada fue arcilla en bolas del No. 4 aproximadamente Old Mine. El cemento de yeso utilizado fue Hydracal B-11 suministrado al comercio por United States Gypsum Corp. El gamma-aminopropiltriétoxissilano utilizado fue A-1100 y el tetraétoxissilano empleado fue

20

25

30

ortosilicato de tetraetilo, ambos suministrados al comercio por Union Carbide Corporation.

5 Los ingredientes fueron depositados sobre una película de polietileno en movimiento con un ancho aproximado de 61 cm y de longitud indefinida. Se puso en contacto una  
segunda película de polietileno, también de 61 cm de ancho y de longitud indefinida, con la superficie superior de la masa tipo lámina de fibras de vidrio depositadas y mezcla de resina-  
10 cemento y se puso en movimiento con la masa y la primera lámina. A partir de la masa se cortaron láminas de aproximadamente 30,5 cm x 45,7 cm x 0,31 cm, dejando a las películas de polietileno sobre cada uno de los dos lados principales de las mismas. Se produjeron artículos de moldeo a partir de estas  
láminas entre boquillas planas apareadas, efectuándose el  
15 moldeo durante 3 minutos a 149°C y 65 kg/cm<sup>2</sup>. En los artículos moldeados resultante se observó un sangrado superficial muy pequeño.

#### EJEMPLO 14

20 Este ejemplo demuestra un método para preparar un compuesto de moldeo de la presente invención. Se utilizaron los siguientes ingredientes:

<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso por 100 partes</u>
Resina del ejemplo I	35,2
Cemento Portland	17,6
25 Cemento de yeso	17,6
Arcilla cerámica	14,0
Fibra de vidrio	14,0
Estearato de zinc	1,4
gamma-aminopropiltriétoxissilano	0,1
30 Tetraetoxissilano	0,1

Los ingredientes anteriores se mezclan usando el mismo procedimiento de mezclado del ejemplo XIII. Las fibras de vidrio se añaden con agitación continua, a temperatura ambiente, después de la adición de los agentes de acoplamiento silánicos. La agitación se continúa hasta que se dispersan homogéneamente las fibras de vidrio. El compuesto resultante se recupera como un compuesto de moldeo en masa (BMC). Las fibras de vidrio individuales usadas tienen una longitud del orden de 0,31 cm a 3,17 cm y un diámetro del orden de 0,006 a 0,007 mm. La arcilla cerámica usada es arcilla en bolas del No. 4 aproximadamente de Old Mine. El cemento de yeso usado es Hydracal B-11. El gamma-aminopropiltriétoxissilano usado es A-1100 y el tetraétoxissilano es ortosilicato de tetraetilo.

Una carga del compuesto resultante, con un peso aproximado de 1.000 gramos, se coloca en un molde caliente. Entre boquillas planas apareadas, se produce un artículo de moldeo laminar plano de aproximadamente 30,5 cm por 0,31 cm. El molde se efectúa durante 3 minutos a 149°C y a una presión de 65 kg/cm<sup>2</sup>.

En el artículo moldeado resultante se observa un buen flujo en fundido y un sangrado superficial muy pequeño.

#### EJEMPLO 15

El siguiente ejemplo demuestra el uso del sistema monómero para preparar un compuesto de moldeo de la invención. En este ejemplo, la resina termoendurecible se produce en contacto con cemento para formar un compuesto de moldeo de resina-cemento. El compuesto de moldeo de resina-cemento resultante se modifica entonces adicionalmente y se incorpora

en un compuesto de moldeo laminar (SMC). Se usan los siguientes ingredientes:

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso por 100 partes</u>	<u>Relación moles</u>
	Fenol	9,5	1
5	Cemento Portland	17,2	
	Cemento de yeso	17,2	
	Agua desionizada	4,5	
	Fibra de vidrio	23,0	
	Arcilla cerámica	12,6	
10	Estearato de zinc	1,2	
	Gamma-aminopropiltriethoxisilano	0,1	
	Tetraethoxisilano	0,1	

15 Los ingredientes pueden mezclarse en cualquier orden y por cualquier procedimiento de mezclado adecuado. Sin embargo, es preferible añadir los cementos en dos etapas para permitir el control de la reacción exotérmica resultante y evitar así el fraguado inmediato de los cementos.

20 En éste ejemplo, se carga primero la carga total de fenol, solución al 52 % de formaldehído en agua y agua desionizada en un recipiente de mezclado de acero inoxidable, a temperatura ambiente. Se añade luego un 10 % aproximadamente de la cantidad total de cemento Portland. La mezcla se agita y la reacción exotérmica procede inmediatamente.

25 El recipiente de mezclado se refrigera entonces con agua para evitar el calentamiento a una temperatura superior a 60°C. Se deja enfriar la mezcla a temperatura ambiente en cuyo momento se añade al recipiente, con agitación, la restante cantidad de cemento Portland, la cantidad total de cemento de yeso, la cantidad total de gamma-aminopropiltrietho-

xísilano y la cantidad total de tetraetoxisilano. El producto resultante es un compuesto de moldeo de resina-cemento.

5 Mientras se continúa la agitación, el compuesto de moldeo de resina-cemento anterior se modifica por adición de las cantidades totales de arcilla cerámica y estearato de zinc. La arcilla cerámica usada es arcilla en bolas aproximadamente 4 de Old Mine.

10 Los ingredientes se depositan en una película de polietileno en movimiento de aproximadamente 61 cm de ancho y de longitud indefinida. Se pone en contacto una segunda película de polietileno, también de 61 cm de ancho y de longitud indefinida, con la superficie superior de la masa tipo lámina de fibras de vidrio depositadas y compuesto de resina-cemento y se mueve con la masa y la primera lámina.

15 El producto resultante se recupera como un compuesto de moldeo laminar (SMC).

#### EJEMPLO XVI (Control)

20 En este ejemplo se usan los mismos ingredientes que en el ejemplo XIII excepto que se emplea alúmina como carga en lugar de arcilla cerámica. El procedimiento de mezcla es el mismo que en el ejemplo II y el compuesto de moldeo resultante se incorpora en SCM del mismo modo que en el ejemplo XIII. En los artículos de moldeo resultantes se observa un notable sangrado superficial en comparación con los artículos de moldeo del ejemplo XIII en los cuales se observó muy poco sangrado superficial.

#### EJEMPLO XVII (Control)

30 En este ejemplo se usan los mismos ingredientes que en el ejemplo XIV, excepto que se emplea alúmina como carga en lugar de arcilla cerámica. El procedimiento de mezcla

do es igual al del ejemplo XIV. En el artículo de moldeo resultante se observa un flujo en fundido más pobre y un notable sangrado superficial en comparación con los artículos de moldeo del ejemplo XIV en los cuales se observó un buen flujo en fundido y un sangrado superficial muy pequeño.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar compuestos fenólicos de moldeo, caracterizados porque comprende las etapas de:

- 5 (a) poner en contacto fenol, formaldehído y un cemento hidráulico del cual al menos 10% es cemento Portland, en tales proporciones que la relación molar de formaldehído a fenol sea de al menos 1:1 y que el peso del cemento hidráulico sea de 1 a 9 veces la suma del peso del agua cargada a la mezcla y de 3/5 el peso del formaldehído cargado a la mezcla;
- 10 (b) Conformar la composición resultante a una configuración — predeterminada; y
- (c) Mantener la composición en la configuración predeterminada hasta que se forma, por condensación, un artículo infusible o insoluble.
- 15

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición se somete a una temperatura por encima de la ambiente y a presión super-atmosférica mientras se mantiene en la configuración predeterminada.

20 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se pone en contacto adicionalmente de 10 a 150% de urea, basado en el peso del fenol.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se pone en contacto adicionalmente de 1 a 70% de resorcinol, basado en el peso del fenol.

25

5. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la relación molar de formaldehído a fenol es de 1,5:1 a 4,5:1 aproximadamente; el peso de cemento hidráulico es

de 1 1/2 a 5 veces la suma del peso del agua cargada a la mezcla y de 3/5 del peso de formaldehido cargado a la mezcla; y la mezcla inicial se mantiene a una temperatura de 52°C aproximadamente hasta que se presenta la condensación parcial; el condensado parcial y fibras de vidrio se recogen sobre una lámina de transporte; y el condensado se conforma a un artículo infusible e insoluble, en el cual las fibras de vidrio se encuentran en una relación de refuerzo.

5  
10  
15  
20  
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el fenol, formaldehido, urea y una porción del cemento Portland que oscila entre 2/100 y 2/10 aproximadamente de la suma del peso del agua cargada a la mezcla y de 3/5 del peso de formaldehido cargado a la mezcla, se mantienen a una temperatura no superior a 52°C aproximadamente durante 10 a 24 horas y, a continuación, el resto del cemento Portland y, en caso dado, yeso, se añade a la mezcla de reacción mientras la temperatura de la misma se mantiene en un valor no superior a 52°C aproximadamente y el condensado parcial resultante se recoge con fibras de vidrio y se conforma a un artículo infusible o insoluble.

7. Procedimiento para preparar compuestos fenólicos de moldeo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

25  
Esta Memoria consta de 29 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

17 NOV. 1976

Madrid,

OWENS-CORNING FIBERGLAS CORPORATION

L. GOMEZ AGUIRRE Y CA.  
En la Firma de L. Gasta Fernández

