



CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

19 ES	11	NUMERO	459.531	10 A1
	21	FECHA DE PRESENTACION	6-6-77	
	22			

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
51 NUMERO		
694.065	7-6-76	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08J	

64 TITULO DE LA INVENCION
"UN METODO DE PREPARAR UNA ESPUMA DE FENOL-ALDEHIDO"

71 SOLICITANTE (S)	
FREDERICK EMIL GUSMER	U.S. Ser. No. 694,065

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
1121 Ocean Avenue, Mantoloking, Nueva Jersey 08738, Estados Unidos de América

72 INVENTOR (ES)
El mismo solicitante

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE	
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ	(P.- 66.025)

1

Extracto de la memoria

Se prepara una espuma de fenol-aldehído, de celdilla cerrada, por un método que incluye una nueva técnica de espumación y curado. Una mezcla que contiene una resina de resol de fenol-aldehído, líquida, un agente de expansión volátil, y un agente tensioactivo, se espuma para producir una espuma estable, que contiene celdillas cerradas. Las paredes de las celdillas están formadas por la resina de resol líquida y las celdillas cerradas son expandidas por el agente de expansión en fase gaseosa. La espuma se forma en una configuración no curada y la resina de resol líquida se cura hasta el estado sólido en presencia de un catalizador ácido, para producir una espuma de celdilla cerrada, curada. La temperatura interna en toda la configuración, durante el curado, está por encima del punto de ebullición del agente de expansión, pero es inferior a 100°C y es lo suficientemente baja para evitar una expansión adicional de la configuración en un grado tal que rompa las paredes de las celdillas cerradas y forme, de este modo, una estructura de celdilla abierta. La resina de resol líquida tiene un calor de reacción exotérmico suficientemente bajo y el catalizador ácido está presente en una cantidad para la cual la temperatura interna de la configuración durante el curado es inferior a 100°C y dentro de los límites anteriormente indicados. Se proporciona también la espuma de celdilla cerrada, mejorada, así preparada.

30

Durante muchos años se ha preparado la espuma de fenol-aldehído por un método que implica la adición de un catalizador ácido a una resina de resol de fenol-aldehído

1 líquida. La polimerización de la resina de resol comienza  
inmediatamente después de la adición del catalizador áci-  
do y, puesto que la reacción es altamente exotérmica, el  
calor liberado hace aumentar rápidamente la temperatura de  
5 la mezcla de reacción. Este continuo aumento de la tempe-  
ratura de reacción hace aumentar progresivamente la veloci-  
dad de polimerización, y la reacción transcurre hasta su  
terminación, con mucha rapidez. De hecho, una vez inicia-  
da, se considera generalmente que la reacción es imposible  
10 de regular. La temperatura de la mezcla de reacción aumen-  
ta lo suficiente para provocar la formación de vapor de  
agua suficiente procedente del agua originalmente presente  
en la resina de resol y del agua de reacción para la espu-  
nación de la resina, y la temperatura de reacción elevada  
15 concomitante hace que la resina de resol inicialmente lí-  
quida, cure hasta el estado infusible sólido, antes de que  
la espuma se aplaste. La espuma de fenol-aldehído así pre-  
parada, tiene una estructura de celdilla abierta y no posee  
propiedades óptimas para ser utilizada como aislamiento  
20 térmico o como barrera contra la humedad. Asimismo, la es-  
puma es quebradiza y posee una resistencia mecánica, flexi-  
bilidad y/o resistencia a la abrasión insuficientes para  
ser utilizada por la industria de la construcción o, en ge-  
neral, en aplicaciones ingenieriles. La espuma de fenol-al-  
25 dehído de celdilla abierta tiene una tendencia a arder sin  
llama, es decir, a continuar en estado incandescente y a  
humear, después de haberse aplicado un fuerte calor y, se-  
guidamente, haberse retirado éste; pero, en general, posee  
una excelente resistencia a la combustión y solamente ge-  
30 nera una pequeña cantidad de humo cuando se somete a tempe-

1 raturas elevadas. Estas dos propiedades últimas podrían  
utilizarse con gran ventaja en aplicaciones de aislamien-  
to térmico, siempre que la espuma de fenol-aldehído posea  
también un alto contenido de celdillas cerradas y una re-  
5 sistencia mecánica adecuada.

En los últimos años, se han descrito en la técnica anterior varios métodos que se dice producen espuma fenólica de celdilla cerrada. Sin embargo, tales métodos de la técnica anterior no han tenido un éxito comercial  
10 cuando se han utilizado resinas de resol de fenol-formaldehído no modificadas. En todos los casos, estos métodos de la técnica anterior producen espuma a partir de resinas de resol de fenol-formaldehído, que poseen una o más de las deficiencias mencionadas en lo que antecede y/o exigen el  
15 uso de aditivos modificadores caros o de técnicas de elaboración poco prácticas, y/o no son capaces de producir uniformemente una espuma de fenol-formaldehído de celdilla cerrada, de alta calidad, a escala comercial y de una manera reproducible.

20 Las deficiencias y desventajas mencionadas anteriormente han impedido hasta ahora que las espumas de fenol-aldehído de que se dispone en el comercio, compitan con éxito con la espuma de poliuretano como aislamiento térmico, a pesar de sus propiedades notablemente superiores en  
25 cuanto a resistencia a la combustión y escasa generación de humo. La espuma de poliuretano posee varias ventajas importantes sobre ellas, incluidas unas excelentes propiedades físicas y mecánicas y un alto contenido de celdillas cerradas, y éstas pueden ser fácilmente preparadas por métodos  
30 todos de los que se dispone industrialmente. Estas y otras

1 propiedades y ventajas han hecho que la espuma de poliuretano sea utilizada ampliamente como aislamiento térmico en la industria de la construcción y en otras industrias, así como en otras numerosas aplicaciones. Sin embargo, las  
5 espumas de poliuretano no son resistentes a la combustión y producen un humo denso y tóxico cuando se calientan hasta el punto de carbonización. Este problema es tan pronunciado que el uso de espumas de poliuretano como aislamiento térmico en la industria de la construcción, está siendo  
10 fuertemente desaprobado actualmente, por razones de seguridad.

De lo que antecede, resulta evidente que los expertos en la técnica han buscado desde hace largo tiempo un método enteramente satisfactorio y comercialmente aceptable para la preparación de espuma de celdilla cerrada,  
15 de alta calidad, a partir de resinas de resol de fenol-aldehído, líquidas, de una manera predecible y reproducible. Sin embargo, no se disponía de tal método antes de la presente invención, a pesar de la gran necesidad que había de  
20 él.

La presente invención supera las deficiencias y desventajas anteriormente mencionadas de los métodos de la técnica anterior para la preparación de espuma de fenol-aldehído, y proporciona un producto de espuma de fenol-aldehído, de celdilla cerrada, mejorado. Esto se consigue proporcionando un método que incluye la nueva técnica de espumación y curado de la invención. Primeramente, se espuma una mezcla que contiene una resina de resol de fenol-aldehído, líquida, un agente de expansión volátil, y un agente  
25 tensioactivo, para producir una espuma no curada y estable,  
30

1 curándose seguidamente la espuma en presencia de un cata-  
lizador ácido, en condiciones reguladas que se describirán  
con más detalle en lo que sigue, para producir una espuma  
de fenol-aldehído, de celdilla cerrada, curada.

5 La presente invención comprende la preparación  
de una espuma de fenol-aldehído por un método que emplea  
una técnica de espumación seguida por un curado ácido de  
la espuma, en condiciones que producen una estructura de  
celdilla cerrada en el producto espumado final.

10 La invención comprende, además, la espuma de fe-  
nol-aldehído, de celdilla cerrada, mejorada, preparada por  
el método de la invención.

15 La invención comprende además, adicionalmente,  
un método comercialmente aceptable, que incluye la nueva  
técnica de espumación y curado de la invención, para la  
producción de una espuma de celdilla cerrada, de alta ca-  
lidad, de una manera predecible y reproducible, a partir  
de resinas de resol líquidas preparadas a partir de fenol  
per se y formaldehído.

20 La invención comprende, también, la espuma de cel-  
dilla cerrada, de alta calidad, mejorada, producida a par-  
tir de resinas de resol líquidas preparadas a partir de  
fenol per se y formaldehído.

25 En la práctica de la presente invención, se pre-  
para una espuma de fenol-aldehído, de celdilla cerrada,  
espumando una mezcla que contiene una resina de resol de  
fenol-aldehído, líquida, espumable, un agente de expansión  
volátil para la resina de resol de fenol-aldehído líquida,  
y un agente tensioactivo que es un agente de estabiliza-  
30 ción de la resina de resol de fenol-aldehído, líquida es-

1 pumada. Se produce una espuma no curada y estable que con-  
tiene celdillas cerradas, que tienen paredes de celdilla  
formadas por la resina de resol líquida, y las celdillas  
cerradas se expanden mediante el agente de expansión en fa-  
5 se gaseosa. La espuma no curada se configura para darle  
una configuración deseada y proporcionar una configuración  
no curada, y la resina de resol líquida de las paredes de  
celdilla de la misma se cura, seguidamente, hasta el esta-  
do sólido, en presencia de un catalizador ácido. La tempe-  
10 ratura interna en toda la configuración, durante el curado  
de la misma, es superior al punto de ebullición del agente  
de expansión volátil, pero inferior a 100°C y, asimismo,  
la temperatura es suficientemente baja para evitar una ex-  
pansión adicional de la configuración, en un grado que rom-  
15 pa las paredes de las celdillas cerradas y forme de este mo-  
do una estructura de celdilla abierta. La resina de resol  
líquida tiene un calor de reacción exotérmico suficiente-  
mente bajo durante el curado de la configuración, para que  
la temperatura interna en toda la configuración se mantenga  
20 ga dentro de los límites anteriormente indicados. El cata-  
lizador ácido está presente en una cantidad que cure la re-  
sina de resol líquida hasta el estado sólido y está presen-  
te, también, en una cantidad para la cual la temperatura  
interna en toda la configuración sea inferior a 100°C y es-  
25 té dentro de los límites anteriormente indicados. Se apre-  
ciará que existen ciertas variantes y realizaciones prefe-  
ridas de la invención, y que tales variantes y realizacio-  
nes preferidas se expondrán con mayor detalle y con más par-  
ticularidades, en lo que sigue.

30 Las resinas de resol de fenol-aldehído, espuma-

1 bles, líquidas, adecuadas para la práctica de la presente  
invención, son muy conocidas y las condiciones y variables  
de reacción generales utilizadas en la preparación de las  
mismas no constituyen parte de esta invención. Numerosas  
5 patentes y otras publicaciones describen la preparación de  
resinas de resol líquidas para formulaciones de espuma.  
Son ejemplos de dos libros de texto relativos a la prepa-  
ración y uso de resinas de resol: The Chemistry of Pheno-  
lic Resins, de Robert W. Martin, John Wiley and Sons, Inc.,  
10 New York, New York (1976); y Plastic Foams, del que son  
autores Kurt C. Frisch y otro, Marcel Dekker, Inc., New  
York, New York (1973). Como regla general, las resinas de  
resol líquidas se preparan por reacción de uno o más feno-  
les con uno o más aldehidos en fase acuosa y en presencia  
15 de un catalizador alcalino. Ejemplos de fenoles incluyen  
el fenol per se, la resorcina, el cresol, el xilenol, el  
clorofenol, el bisfenol-A el x alfa-naftol, el beta-naftol  
y mezclas de los mismos. Los aldehidos para la reacción  
con los fenoles anteriores contienen usualmente, aproxima-  
20 damente 1 a 8 átomos de carbono y, preferiblemente, de  
aproximadamente 1 a 3 átomos de carbono. Ejemplos especí-  
ficos de aldehidos incluyen formaldehido, acetaldehido, al-  
dehido propiónico, furfural, benzaldehido y mezclas de los  
mismos.

25 La presente invención es especialmente útil para  
la preparación de espuma de celdilla cerrada a partir de  
resinas de resol líquidas, espumables, no modificadas, pre-  
paradas a partir de fenol per se y formaldehido en una de  
sus formas disponibles comercialmente. Las formas de for-  
30 maldehido más comúnmente disponibles en el comercio inclu-

- 1 yen formalina, que es usualmente una solución acuosa al  
37-45% en peso de formaldehído en agua; paraformaldehído,  
que es un polímero lineal sólido de formaldehído; y trioxa-  
no, que es un tripolímero cíclico sólido de formaldehído.
- 5 Las anteriores y otras fuentes adecuadas de formaldehído  
para la reacción con fenol, se intenta abarcarlas aquí me-  
diante el término "formaldehído".

Ejemplos de un catalizador alcalino para ser uti-  
lizado en la preparación de resinas de resol de fenol-alde-  
hído líquidas incluyen los hidróxidos de metales alcalinos,  
10 hidróxidos de metales alcalinotérreos e hidróxido amónico,  
de los cuales se prefieren usualmente los hidróxidos sódico  
y/o potásico. La cantidad de catalizador alcalino está  
de acuerdo con la práctica de la técnica anterior y puede  
15 ser, por ejemplo, de aproximadamente 1 a 5% en peso del  
fenol. El valor de pH de la mezcla de reacción puede ser,  
por ejemplo, de aproximadamente 8 a 10. La reacción puede  
transcurrir con agitación a una temperatura de aproxima-  
damente 50 a 100°C, durante un período de, por ejemplo, apro-  
ximadamente 1 a 10 horas. Al final del período de reacción,  
20 se neutraliza la mezcla de reacción mediante la adición de  
un ácido adecuado, tal como ácido clorhídrico o ácido sul-  
fúrico, hasta un valor de pH de aproximadamente 6 a 7 y se  
deshidrata bajo vacío para eliminar la mayor parte del agua  
y del fenol y/o aldehído que no han reaccionado. El con-  
25 tenido de agua se reduce hasta menos del 10% en peso y, pre-  
feriblemente, hasta aproximadamente 0,05 a 5% en peso.  
Usualmente se obtienen los mejores resultados cuando el con-  
tenido de agua se reduce hasta el porcentaje en peso más  
30 bajo posible en la práctica. Se produce una espuma exce-

1 lente cuando el contenido de agua es de aproximadamente 0,1  
a 2% en peso y se obtienen resultados aún mejores con un  
contenido de agua de aproximadamente 0,2 a 1,0% en peso.  
Los contenidos de agua arriba indicados son como se deter-  
5 minen por el método de Karl Fischer.

Las resinas de resol líquidas resultantes tienen preferiblemente un calor de reacción exotérmico bajo y, en muchos casos, pueden tener un bajo contenido de fenol y/o aldehído sin reaccionar. La proporción molar del aldehído  
10 a fenol que han reaccionado, en el resol, puede variar desde ligeramente superior a 1,0 hasta aproximadamente 3,0, La proporción molar de formaldehído:fenol que han reaccionado, puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 1,05 : 1,0 a 3,0 : 1,0. En algunos casos, puede dar resultados aceptables una proporción molar estequiométrica de aldehído a  
15 fenol de aproximadamente 1,5 : 1,0 y, en todavía otros casos, la proporción molar puede ser bien sea mayor o menor, tal como de aproximadamente 1,1 : 1,0 a 1,3 : 1,0 o aproximadamente 2,0 : 1,0 a 3,0 : 1,0. La resina de resol puede  
20 tener, por ejemplo, una viscosidad de aproximadamente 20.000 a 100.000 centipoises, para un contenido de agua del 1% y a una temperatura de 24°C y, preferiblemente, de aproximadamente 40.000 a 60.000 centipoises. Las resinas de resol que tienen un contenido de agua comprendido entre  
25 1,0 y 1,5 % en peso, producen usualmente espumas excepcionalmente buenas dentro de estos márgenes de viscosidad. Puesto que el agua de reacción se produce durante el curado de la configuración de espuma, se prefiere que la reacción de polimerización avance todo lo que sea posible en  
30 la práctica, durante la preparación de la resina de resol

1 líquida, de tal modo que se produzca durante la subsiguien-  
te operación de curado, una cantidad reducida de agua de  
reacción. El término "líquido" tal como se utiliza aquí  
para describir las resinas de resol líquidas que han de ser  
5 espumadas, pretende abarcar las resinas de resol en gene-  
ral, que son espumables y suficientemente fluidas para que  
adopten la forma de un recipiente en la cual están conte-  
nidas.

Las resinas de resol líquidas que tienen bajos  
10 calores de reacción exotérmicos durante las últimas etapas  
de la reacción de curado, dan usualmente los mejores resul-  
tados. La resina de resol líquido de las paredes de las  
celdillas cerradas de la configuración de espuma durante el  
curado de la misma, deben tener un calor de reacción exotér-  
15 mico suficientemente bajo para que la temperatura interna  
en toda la configuración sea inferior a 100°C, y suficien-  
temente bajo para evitar una expansión adicional de la con-  
figuración en un grado tal que rompa las paredes de las  
celdillas cerradas y forme una estructura de celdilla abier-  
20 ta. La temperatura interna de la configuración de curado  
puede ser mucho más baja de 100°C y puede ser de aproxima-  
damente 60 a 65°C. Las resinas de resol de la técnica an-  
terior, del tipo conocido porque tienen calores de reac-  
ción exotérmicos bajos, son utilizables muy frecuentemente,  
25 tales como ciertas resinas de resol fenólicas utilizadas  
en encapsulación, es decir, encapsulación de componentes  
eléctricos, y tales como las resinas de resol utilizadas  
para estratificación.

Las resinas de resol líquidas que tienen calores  
30 de reacción exotérmicos muy satisfactorios, pueden ser de-

1 terminadas fácilmente mediante la realización de un simple  
ensayo con las mismas. Para realizar este ensayo, se colo-  
can 50 g de la resina de resol líquida que tiene una tem-  
peratura de 27°C, en un recipiente metálico abierto de un  
5 tamaño que dé como resultado una profundidad de 9 mm de la  
resina de resol, y se mezclan, con agitación vigorosa, con  
ella 2 g de una composición de catalizador ácida, utilizan-  
do una espátula, durante 30 segundos. El recipiente de me-  
tal puede ser un bote de 240 cm<sup>3</sup>, que tenga un diámetro de  
10 aproximadamente 5 cm<sup>3</sup>, del tipo utilizado para pinturas.

La composición de catalizador ácido contiene un gramo de un  
catalizador ácido vendido por la Witco Chemical Company ba-  
jo el nombre comercial "Ultra TX Acid", del cual se dice  
que es ácido toluen-xilen-sulfónico y 1 gramo de glicerina,  
15 lo cual totaliza los dos gramos de composición de cataliza-  
dor añadida. Después de la adición del catalizador, la  
temperatura interna de la mezcla inicialmente líquida aumen-  
ta hasta un valor no superior a los 65°C, mientras sigue  
siendo un líquido. La mezcla líquida inicialmente, cura  
20 hasta dar un sólido, en el espacio de unos 15 minutos, y  
la temperatura interna de la mezcla sólida resultante por  
reposo adicional no aumenta hasta un valor superior a unos  
82°C descendiendo antes hasta un valor inferior y, final-  
mente, hasta la temperatura ambiente.

25 Las resinas de resol líquidas que tienen propie-  
dades exotérmicas que se ajustan con el ensayo anterior,  
producen uniformemente unos productos espumados, de celdi-  
lla cerrada, superiores y, por lo tanto, se prefieren usual-  
mente.

30 El agente tensioactivo puede ser cualquier agen-

1 te estabilizador adecuado para su uso en la estabilización  
de espumas de resina de resol de fenol-aldehído líquida.  
Se conocen un gran número de agentes tensioactivos adecua-  
dos y se describen en numerosas publicaciones, incluidos  
5 los dos libros de texto mencionados aquí en lo que antecede.  
En general, los agentes estabilizadores preferidos  
son agentes tensioactivos solubles en agua y estables frente  
a los ácidos, y para obtener los mejores resultados, éstos  
son también no hidrolizables. Los agentes tensioacti-  
10 vos comúnmente utilizados incluyen los copolímeros de silo-  
xano-oxialcoholeno, tales como los descritos en la patente  
de Estados Unidos número 3.271.331, y las siliconas vendi-  
das por Union Carbide Corporation e identificadas como  
"L-530, L-5310, L-5340 y L-5410. Los productos de la con-  
15 densación de óxido de etileno con aceite de ricino y alco-  
hilfenoles descritos en la patente británica número  
1.062.850, y los ésteres de ácidos grasos y polioxietilen-  
sorbitán descritos en la patente de Estados Unidos número  
3.300.419, o la serie de tensioactivos "Tween" vendidos  
20 por ICI United States Inc., son también muy útiles.

Estos agentes tensioactivos se emplean usualmen-  
te en las cantidades recomendadas de acuerdo con la prác-  
tica de la técnica anterior, tales como de 0,5 a 5% en pe-  
so de la resina de resol. Con frecuencia se obtienen me-  
25 jores resultados utilizando cantidades comprendidas entre  
aproximadamente 1 y aproximadamente 3% en peso, con rela-  
ción al peso de la resina de resol, obteniéndose los mejo-  
res resultados para aproximadamente un 2% en peso. Cuando  
se utilizan en estas cantidades, los agentes tensioactivos  
30 ayudan a la nucleación y a la generación de celdillas más

1 pequeñas y más uniformes, y estabilizan la espuma en general.

Los agentes de expansión volátiles de la técnica anterior, adecuados, para las resinas de resol de fenol-al-

5 dehído, líquidas, se pueden utilizar como componente del agente de expansión de la mezcla a espumar. La espuma no curada estable resultante, que se produce por espumación de la mezcla que contiene celdillas cerradas, la cual tiene paredes de celdilla formadas por la resina de resol lí-

10 quida, y las celdillas cerradas se expanden mediante el agente de expansión en fase gaseosa. Se conocen numerosos agentes de expansión adecuados para ser utilizados en las técnicas de espumación de este tipo, y se describen en la técnica anterior, incluidos los dos libros de texto mencionados en lo que antecede. Ejemplos de agentes de expansión

15 volátiles incluyen compuestos orgánicos, tales como hidrocarburos, hidrocarburos halogenados, alcoholes, cetonas y éteres, sustancias elementales normalmente gaseosas y compuestos inorgánicos normalmente gaseosos. Los agentes de expansión hidrocarbonados halogenados adecuados se venden

20 bajo la marca comercial Freon <sup>(R)</sup>, tales como Freon 11 y Freon 12. Ejemplos de gases elementales incluyen argón, helio, nitrógeno, neón, criptón, mezclas de los mismos, y aire atmosférico. El dióxido de carbono es un ejemplo de

25 un compuesto inorgánico normalmente gaseoso.

Los agentes de expansión preferidos son sustancialmente insolubles en las resinas de resol, tales como los hidrocarburos e hidrocarburos halogenados, y poseen puntos de ebullición normales inferiores a 100°C y, preferi-

30 blemente, inferiores a unos 65°C. Para obtener los mejo-

1 res resultados se prefiere, en muchos casos, que el agente  
de expansión posea un punto de ebullición normal inferior  
a unos 25°C. El agente de expansión puede estar presente  
en la mezcla que ha de ser espumada, en las mismas canti-  
5 dades aproximadamente que se empleaban en la técnica ante-  
rior, es decir, en una cantidad que proporcione una densi-  
dad deseada en el producto de espuma curado. La densidad  
de la espuma puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 3  
a 150 kg/m<sup>3</sup> y, preferiblemente, de aproximadamente 15 a 50  
10 kg/m<sup>3</sup>. El porcentaje en peso del agente de expansión que  
es necesario en la mezcla que ha de ser espumada, para con-  
seguir la densidad deseada, variará con el peso molecular  
del agente de expansión. Sin embargo, son porcentajes en  
peso típicos de 1 a 40 partes en peso aproximadamente y,  
15 preferiblemente, de aproximadamente 10 a 20 partes en peso,  
por cada 100 partes en peso de la resina de resol. El agen-  
te de expansión se mezcla en la mezcla que ha de ser espu-  
mada, siguiendo técnicas de la técnica anterior, tales co-  
mo por agitación vigorosa con un agitador rotatorio, o me-  
20 diante el uso de dispositivos mezcladores especiales, tales  
como mezcladores de doble husillo.

Los catalizadores ácidos de la técnica anterior,  
adecuados, conocidos por su utilidad para el curado de re-  
sinas de resol de fenol-aldehído líquidas, pueden emplear-  
25 se para curar la resina de resol de fenol-aldehído líquida  
inicialmente, de las paredes de las celdillas cerradas de  
la espuma, hasta el estado sólido. Se conocen numerosos  
catalizadores ácidos de este tipo y se describen en la téc-  
nica anterior, incluidos los dos libros de texto menciona-  
30 dos en lo que antecede. Ejemplos de catalizadores ácidos

1 incluyen los ácidos inorgánicos, tales como ácido clorhí-  
drico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, y los diversos áci-  
dos fosfóricos, y los ácidos orgánicos, tales como ácidos  
sulfónicos aromáticos en general, incluidos el ácido benze-  
5 nosulfónico, el ácido toluensulfónico, el ácido xilensul-  
fónico, el ácido fenolsulfónico y el ácido naftalensulfóni-  
co, los ácidos mono y policarboxílicos, tales como el áci-  
do acético, el ácido fórmico, el ácido propiónico, el áci-  
do oxálico, el ácido málico, y los ácidos orgánicos muy sus-  
10 tituidos, tales como el ácido tricloroacético. Se prefie-  
re usualmente una mezcla de ácido toluensulfónico y ácido  
xilensulfónico. El catalizador ácido vendido bajo la mar-  
ca comercial "Ultra TX Acid" por Witco Chemical Company,  
del que se dice que es ácido toluen-xilen-sulfónico anhi-  
15 dro, se prefiere especialmente. Otros catalizadores ácidos  
de este tipo se describen en la patente de Estados Unidos  
número 3.458.449.

El catalizador ácido debe estar presente en la  
configuración de espuma no curada en una cantidad que cure  
20 el contenido de resina de resol líquida hasta el estado só-  
lido y, asimismo, en una cantidad para la cual la tempera-  
tura interna en toda la configuración durante el curado de  
la misma, sea inferior a 100°C y suficientemente baja para  
evitar una expansión adicional de la configuración en un  
25 grado tal que rompa las paredes celulares de las celdas ce-  
rradas y forme una estructura de celda abierta. En gene-  
ral, se prefiere usualmente mantener la concentración del  
catalizador ácido lo más baja que sea posible siempre que  
se obtenga todavía un curado satisfactorio. En la mayor  
30 parte de los casos, el catalizador ácido se añade en una

1 cantidad que reduzca el pH inicial de la resina de resol  
líquida hasta un valor aparente comprendido entre aproxima-  
2 madamente 2,0 y 3,0 y, preferiblemente, entre 2,5 y 3,0,  
según se determina con papel de pH. La cantidad de cata-  
5 lizador ácido necesaria para efectuar la reducción del pH,  
dependerá del nivel de pH inicial de la resina de resol y  
del catalizador ácido específico que se utilice. Por lo  
tanto, no es posible definir la cantidad de catalizador  
ácido que se añade a la resina de resol en términos de por-  
10 centaje en peso con relación al peso de la resina de resol,  
con un alto grado de exactitud. Sin embargo, ésta es usual-  
mente de aproximadamente 0,5 a 5% en peso y, preferiblemen-  
te, de aproximadamente 1 a 3% en peso, con relación a la  
resina de resol.

15 La mezcla que ha de ser espumada debe ser de una  
composición sustancialmente uniforme, con el fin de conse-  
guir los resultados mejores posibles. Usualmente, el agen-  
te tensioactivo se mezcla con la resina de resol líquida,  
y el agente de expansión se mezcla con ellos para producir  
20 la mezcla que ha de ser espumada. En los casos en que el  
agente de expansión posee un punto de ebullición inferior  
a la temperatura de la mezcla que ha de ser espumada, la  
mezcla debe estar bajo una presión superior a la atmósfé-  
rica, que sea suficientemente alta para mantener el agente  
25 de expansión en fase líquida. La mezcla bajo presión su-  
perior a la atmosférica puede ser espumada mediante una rá-  
pida liberación de la presión existente sobre ella, para vo-  
latilizar rápidamente el agente de expansión y producir,  
de este modo, una espuma no curada de resina de resol lí-  
30 quida, sin que sea necesario calor procedente de la opera-

1 ción de curado exotérmica subsiguiente para efectuar la es-  
pumación.

5 En los casos en que el agente de expansión tiene  
un punto de ebullición por encima de la temperatura de la  
mezcla que ha de ser espumada, es necesario calentar exte-  
riormente la mezcla por encima del punto de ebullición y  
volatilizar, de este modo, el agente de expansión produciendo  
una espuma no curada de resina de resol líquida, sin  
que sea necesario calor procedente de la subsiguiente eta-  
10 pa de curado exotérmica. En la práctica de esta variante  
de la invención, es necesario calentar exteriormente la  
mezcla en todo su volumen, hasta una temperatura que esté  
suficientemente por encima del punto de ebullición del agen-  
te de expansión para llevar a efecto la operación de espu-  
15 mación. Si el calor por radiación, convección o conducción  
no es suficientemente rápido para efectuar la espumación  
de la mezcla en toda su sección transversal, debido a la  
creación de un efecto autoaislante por la formación de cel-  
dillas dentro de la mezcla, esta operación de calentamiento  
20 puede efectuarse por medio de radiación de microondas.  
Así, el uso de una radiación de microondas para efectuar  
el calentamiento de la resina de resol y/o la operación de  
espumación en los casos en que el punto de ebullición del  
agente de expansión es superior a la temperatura de la mez-  
25 cla que ha de ser espumada, es una variante única de la  
presente invención.

30 Cuando se desee, el catalizador ácido puede mez-  
clarse con la espuma no curada después de la operación de  
espumación y antes del curado de las configuraciones no cu-  
radas. Esto puede efectuarse por uno cualquiera de los dos

1 métodos de espumación de la mezcla. Sin embargo, se pre-  
fiere usualmente mezclar el catalizador ácido con los in-  
gredientes restantes de la mezcla, inmediatamente antes de  
la espumación. En tales casos, la espuma no curada contie-  
5 ne el catalizador ácido distribuido de manera sustancial-  
mente uniforme en ella, antes de configurar la configura-  
ción no curada y de curar la misma.

En los casos en que se hace referencia a la con-  
figuración de la espuma o a la formación de una configura-  
10 ción de la espuma para el curado, se entiende que esto pue-  
de efectuarse de cualquier manera deseada. Por ejemplo,  
la espuma no curada puede colocarse en un molde para formar  
la configuración que ha de ser curada, o simplemente dejar  
que adopte la forma del recipiente en el que se forma ini-  
15 cialmente la espuma. La espuma no curada puede también  
ser aplicada por pulverización o por extrusión sobre una  
superficie, para formar de este modo la configuración de  
espuma que ha de ser curada. Así, se pretende dar una am-  
plia interpretación a la operación de configurar la espuma  
20 para formar una configuración para el curado, y abarcar  
configuraciones que tengan una configuración definida, así  
como configuraciones libremente formadas.

La siguiente descripción detallada y los siguien-  
tes ejemplos específicos, se dan con fines de ilustración  
25 solamente, y no se pretende que limiten el espíritu o al-  
cance de las reivindicaciones adjuntas.

#### EJEMPLO I

30 La resina de resol de fenol-formaldehído líquida

1 empleada en este ejemplo, tenía un contenido de agua de  
1,1%, según se determinó por el método de Karl Fischer, y  
una viscosidad a la temperatura ambiente de 50.000 centipois-  
ses. El peso específico era 1,257.

5 Cincuenta gramos de la resina de resol líquida  
se enfriaron hasta 10°C en un recipiente metálico abierto  
por su parte superior, y se mezcló a ellos un gramo de un  
agente tensioactivo vendido por Union Carbide Corporation  
bajo el nombre comercial Silicone L-5410, mediante agita-  
10 ción vigorosa con una espátula. Después de ello, se mez-  
claron a éstos 4 gramos de cloruro de etilo como agente de  
expansión, agitando vigorosamente con la espátula, seguidos  
por 2 g de una composición de catalizador que contenía una  
parte en peso de "Ultra TX Acid" y una parte en peso de gli-  
15 cerina.

La mezcla se trasladó a un recipiente de papel y  
se colocó en un horno de microondas, que tenía una poten-  
cia de 425 vatios RF (radio frecuencia) durante un período  
de 10 segundos. La temperatura de la mezcla ascendió has-  
20 ta aproximadamente 60°C y ésta se espumó al final de los  
10 segundos de período de calentamiento. La mezcla espuma-  
da se colocó seguidamente en una estufa con circulación de  
aire, que tenía una temperatura de 60°C, durante media ho-  
ra, para completar la operación de curado.

25 La espuma de fenol-formaldehído curada así pre-  
parada, se ensayó para determinar el contenido de celdillas  
abiertas, por medio de un picnómetro. El contenido de cel-  
dillas abiertas era superior a 90%. La densidad de la es-  
puma curada era de 27 kg/m<sup>3</sup>.

30

1

EJEMPLO II

La resina de resol de fenol-formaldehido líquida empleada en este ejemplo, contenía 1,5% de agua y la viscosidad era de 48.000 centipoises a la temperatura ambiente. El valor del pH era de 5,0. La resina de resol líquida se espumó de un modo continuo, mediante un mezclador de doble husillo, que tenía pasos a izquierda y a derecha, a una velocidad de 1.200 a 1.800 revoluciones por minuto. La resina de resol líquida que contenía 2% en peso de agente tensioactivo Dow Corning DC-193, fue suministrada desde una primera bomba de engranajes, a la velocidad de 156 gramos por minuto, y fue alimentada a una segunda bomba de engranajes, que tenía una velocidad mayor, que suministraba 20 partes por ciento más material que la primera bomba de engranajes. El Freon 12 como agente de expansión, fue introducido en la conducción entre las dos bombas, en forma líquida, y la descarga procedente de la segunda bomba, que contenía la resina de resol líquida, el agente tensioactivo y el agente de expansión, se alimentó directamente al mezclador de doble husillo. Una composición de catalizador, que contenía una parte en peso de "Ultra TX Acid" y una parte en peso de glicerina, se mezcló uniformemente con los ingredientes, pasando por el mezclador de husillo a una velocidad de 4 gramos por minuto. Inmediatamente antes de la descarga desde el mezclador de husillo, la mezcla que ha de ser espumada estaba a una presión de  $14 \text{ kg/cm}^2$  y su temperatura era de  $49^\circ\text{C}$ .

Al descargarla del mezclador de husillo, la mezcla espumó inmediatamente y formó una espuma no curada y

30

1 estable. La espuma no curada se recogió en un recipiente  
y se colocó en una estufa a 60°C, en la que aquella se cu-  
r6 hasta el estado sólido en el espacio de una hora. La  
densidad de la espuma era de 29 kg/m<sup>3</sup>. Por ensayo median-  
5 te un picnómetro, el contenido de celdillas cerradas era  
superior al 90%.

El método de la invención es capaz de producir  
espuma de fenol-aldehído de una manera reproducible, que  
tiene sustancialmente todas sus celdillas cerradas. El con-  
10 tenido de celdillas cerradas es uniformemente superior al  
90% y, usualmente, es superior al 95%. En muchos casos, el  
contenido de celdillas cerradas parece ser sustancialmente  
del 100%.

15

- REIVINDICACIONES -

20

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

25

1ª.- Un método de preparar una espuma de fenol-  
-aldehído, de celdilla cerrada, curada, que comprende es-  
pumar una mezcla que contiene (1) una resina de resol de  
fenol-aldehído, líquida, espumable, (2) un agente de expan-  
sión volátil para dicha resina de resol de fenol-aldehído  
30 líquida, y (3) un agente tensioactivo que es un agente es-

1 tabilizador para la resina de resol de fenol-aldehido lí-  
quida espumada, para producir una espuma no curada y esta-  
ble de la resina de resol de fenol-aldehido líquida, con-  
teniendo dicha espuma no curada celdillas cerradas las cua-  
5 les tienen paredes de celdilla formadas por la resina de  
resol de fenol-aldehido líquida, y siendo expandidas dichas  
celdillas cerradas mediante el agente de expansión volátil  
en fase gaseosa, configurar dicha espuma no curada en una  
configuración deseada para proporcionar una configuración  
10 no curada, y curar la resina de resol de fenol-aldehido lí-  
quida de las paredes de celdilla de dicha configuración  
no curada, hasta el estado sólido, en presencia de un cata-  
lizador ácido para curar la resina de resol de fenol-aldehi-  
do líquida y producir una configuración sólida de espuma  
15 de fenol-aldehido de celdillas cerrada, curada, siendo la  
temperatura interna en toda la configuración mencionada,  
durante el curado de la misma, superior al punto de ebulli-  
ción del agente de expansión volátil, pero inferior a los  
100°C, y lo suficientemente baja para evitar una expansión  
20 adicional de dicha configuración en un grado tal que rompa  
dichas paredes celulares de las celdillas cerradas y forme  
una estructura de celdilla abierta, teniendo la resina de  
resol de fenol-aldehido líquida de dicha configuración, du-  
rante el curado de la misma hasta el estado sólido, un ca-  
25 lor de reacción exotérmico suficientemente bajo para que  
la temperatura interna en toda dicha configuración esté  
dentro de los límites anteriormente mencionados, y estando  
presente dicho catalizador ácido en dicha configuración,  
en una cantidad que cure la resina de resol de fenol-aldehi-  
do líquida hasta el estado sólido, y en una cantidad tal  
30


1 que la temperatura interna en toda dicha configuración, du-  
rante el curado de la misma, esté dentro de los límites an-  
teriormente mencionados y por debajo de los 100°C.

2ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el  
5 cual la resina de resol líquida de dicha mezcla, tiene un  
calor de reacción exotérmico tal que cuando se colocan 50 g  
de la misma, que tienen una temperatura de 27°C, en un re-  
cipiente metálico abierto de un tamaño que da como resulta-  
do una profundidad o espesor de la resina de resol líquida  
10 de 9 mm, y se mezclan con ella 2 gramos de una composición  
de catalizador ácido por mezclado vigoroso con una espátu-  
la, durante 30 segundos, conteniendo la composición de ca-  
talizador ácido 1 gramo de ácido toluen-xilen-sulfónico y  
1 g de glicerina, entonces la temperatura interna de la mez-  
15 cla mientras está en estado líquido, aumenta hasta un valor  
no superior a unos 65°C, la mezcla líquida inicialmente  
forma un sólido en el espacio de unos 15 minutos, y la tem-  
peratura interna de dicho sólido por reposo no aumenta has-  
ta un valor que sobrepase los 82°C aproximadamente, antes  
20 de disminuir hasta un valor inferior.

3ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el  
cual el contenido de agua de la resina de resol líquida es  
inferior al 5 % en peso.

4ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el  
25 cual la viscosidad de la resina de resol líquida es de apro-  
ximadamente 20.000 a 100.000 centipoises, para un conteni-  
do de agua del 1% en peso y para una temperatura de 24°C.

5ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el  
cual la resina de resol líquida se prepara a partir de fe-  
30 nol per se y formaldehído.



1           6ª.- El método de la reivindicación 5ª, en el cual el contenido de agua de la resina de resol líquida es inferior al 2 % en peso.

5           7ª.- El método de la reivindicación 5ª, en el cual la viscosidad de la resina de resol líquida es de aproximadamente 40.000 a 60.000 centipoises, para un contenido de agua del 1% en peso y para una temperatura de 24°C.

10          8ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el cual la espuma de fenol-aldehído de celdilla cerrada, curada, contiene por lo menos un 95% de celdillas cerradas.

          9ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el cual la temperatura interna de la resina de resol, mientras es un líquido, no supera los 65°C aproximadamente.

15          10ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el cual el agente de expansión volátil tiene un punto de ebullición normal inferior a los 65°C.

          11ª.- UN METODO PARA PREPARAR UNA ESPUMA DE FENOL-ALDEHIDO.

20          Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

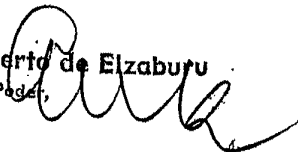
          Esta Memoria consta de veinticinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

25

Madrid, 10. JUN 1977

P.A.

Alberto de Elizaburu  
Por Poder,



30

29