

Brevet N°

8 4 9 0 7

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

du 11 juillet 1983

Titre délivré :

23 NOV 1983



Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La soc. dite *KOPPERS COMPANY, INC.*, 1450 Koppers Building, Pittsburgh, Pa. 15219, Etats-Unis d'Amérique (1)

représentée par *E. Meyers & E. Freylinger, Ing. conseils en propr. ind.*, 46 rue du Cimetière, Luxembourg, agissant en qualité de mandataires (2)

dépose(nt) ce *onze juillet mil neuf cent quatre vingt trois* à *15⁰⁰* heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg : (3)

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :
"Procédé amélioré pour la préparation de mousses phénoliques, comportant l'utilisation de catalyseurs dérivés d'acide aryl-sulfonique et composition" (4)

2. la délégation de pouvoir, datée de *Pittsburgh* le *10 juin 1983*

3. la description en langue *française* de l'invention en deux exemplaires;

4. *douze* planches de dessin, en deux exemplaires;

5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le *vingt juin mil neuf cent quatre vingt trois*

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :

1. *John D. CARLSON*, Route 3 - Box 2, South Deep Water Point, Homosassa, FL. (5) *32646*

2. *Edward W. KIFER*, 106 Ardenes Court, Trafford, Pa. 15085, USA

3. *Vincent J. WOJTYNA*, 15 High Street, Lyndora, Pa. 16045, USA

4. *James P. COLTON*, 140 Cedar Ridge Drive, Apartment 7, Monroeville, Pa. 15146, USA

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de brevet (6) déposée(s) en (7) *Etats-Unis d'Amérique*

le *neuf juillet mil neuf cent quatre vingt deux* sous le No *396,707* (8)

au nom de *s inventeurs* (9)

élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg *46 rue du Cimetière, Luxembourg* (10)

sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à — mois. (11)

Léon des mandataires

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

11 juillet 1983, premier jour
ouvrable après samedi le *9 juillet 1983*

à *15⁰⁰* heures

Pr. le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes,

P.d.



BL-3491/EM/BM



Revendication de la priorité d'une demande
de brevet déposée aux USA le 9 juillet 1982
sous le No 396,707

B R E V E T D ' I N V E N T I O N

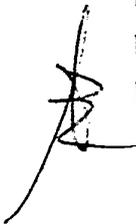
Procédé amélioré pour la préparation de mousses
phénoliques, comportant l'utilisation de catalyseurs
dérivés d'acide aryl-sulfonique et composition



KOPPERS COMPANY, INC.
1450 Koppers Building
Pittsburgh, Pa. 15219
U S A

PROCEDE AMELIORE POUR LA PREPARATION DE MOUSSES
PHENOLIQUES, COMPORTANT L'UTILISATION DE CATALYSEURS
DERIVES D'ACIDE ARYL-SULFONIQUE ET COMPOSITION.

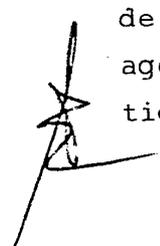
La présente invention concerne une composition et un procédé pour la préparation de mousses phénoliques présentant des propriétés d'isolation thermique améliorées. La composition et le procédé sont particulièrement utiles pour préparer une mousse phénolique présentant des parois cellulaires qui sont essentiellement exemptes de perforations. L'invention s'étend également aux mousses phénoliques préparées en utilisant la composition et le procédé.



Les mousses phénoliques préparées à partir de résines phénoliques sont connues depuis plusieurs années. Il est généralement admis que les mousses phénoliques présentent les meilleurs critères à l'égard du feu parmi les agents isolants connus sous forme de mousse. Les mousses phénoliques ne brûlent pas même si elles sont mises en contact avec la flamme d'un chalumeau et ne libèrent que des quantités minimales de gaz toxiques. Les mousses phénoliques peuvent résister à des températures de 190 °C sans subir de dégradations importantes. Les mousses phénoliques ont des valeurs ASTM E-84 Steiner Tunnel Flame Spread Rating (taux de dispersion de flammes dans le tunnel Steiner) d'environ 5, une valeur Fuel Contribution (contribution combustible) de l'ordre de 0 et une évaluation smoke rating (évaluation de fumée) de l'ordre de 5.

Malgré ces avantages et l'aspect économique généralement favorable, les mousses phénoliques n'ont pas pu jusqu'à présent effectuer de percée dans le marché de l'isolation thermique. L'une des raisons principales pour lesquelles les mousses phénoliques n'ont pas eu le succès escompté provient du fait que les mousses phénoliques jusqu'à présent ont présenté une conductivité thermique initiale peu satisfaisante ou un accroissement non souhaitable de la conductivité thermique au cours du temps. De plus, la résistance à la compression des mousses phénoliques de l'art antérieur n'est pas suffisamment élevée pour une manipulation normale. Il a été également indiqué que les mousses phénoliques de l'art antérieur présentent des problèmes sérieux en ce que concerne la friabilité et la pourriture.

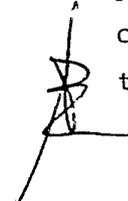
Les compositions générales et le procédé pour préparer la résine phénolique sont bien connues. Généralement, la composition de résine phénolique moussable est préparée par mélange de résine phénolique aqueuse, d'agent de gonflement, de tensioactif, d'additif éventuel et d'un agent de vulcanisation acide sous forme d'un mélange pratiquement uniforme. Le catalyseur de vulcanisation est



ajouté en quantités suffisantes pour initier la réaction de vulcanisation qui est très exothermique. La chaleur développée dans la réaction de vulcanisation vaporise et provoque l'expansion de l'agent gonflant ce qui fait mousser la composition. Le processus de moussage est de préférence effectué dans un moule pratiquement clos.

Le procédé général pour la production continue de panneaux d'isolation de mousse phénolique est comme suit. La composition de résine phénolique moussable est préparée par alimentation continue dans un dispositif de mélange adéquat du résine phénolique aqueux, de l'agent de gonflement, du tensioactif, des additifs éventuels et du catalyseur de vulcanisation acide. Le rapport de ces constituants varie suivant la densité, l'épaisseur, etc.. du produit final souhaité. Le dispositif de mélange combine ces constituants en un mélange pratiquement uniforme qui est appliquée en continu de manière régulière sur un substrat mobile, constitué généralement par un recouvrement protecteur tel que du carton qui adhère à la mousse. La composition moussante est généralement recouverte d'un autre revêtement protecteur tel que du carton qui également adhère à la mousse phénolique. La composition moussée recouverte passe ensuite dans un appareillage du type d'une presse à double courroie où la chaleur de vulcanisation continue à vaporiser et à provoquer l'expansion de l'agent gonflant, de manière que le moussage se déroule parallèlement à la vulcanisation.

Comme indiqué, un des inconvénients majeurs des mousses phénoliques de l'art antérieur est une conductivité thermique initiale (valeur k) inadéquate. On suppose que l'une des causes principales du fait que la mousse phénolique présente une conductivité thermique initiale mauvaise résulte de la rupture des parois cellulaires lors du moussage et de la vulcanisation initiale des compositions de résine phénolique moussable. Cette rupture provoque une perte immédiate de l'agent gonflant fluorocarboné ce qui entraîne une conductivité thermique initiale faible. Les parois cellulaires rompues absorbent



également facilement l'eau, ce qui provoque un accroissement ultérieur de la conductivité thermique. On suppose également que les parois cellulaires rompues affectent de manière défavorable la résistance à la compression et d'autres propriétés des mousses phénoliques. Une autre cause importante de la mauvaise conductivité thermique initiale des résines phénoliques est la perte de l'agent gonflant fluorocarboné avant que les parois cellulaires soient suffisamment formées pour retenir l'agent gonflant.

Dans des demandes de brevet parallèles de la Demanderesse, on décrit différentes techniques pour empêcher la rupture des parois cellulaires au cours du moussage et la perte de l'agent moussant avant que les parois cellulaires soient assez solides pour emprisonner l'agent moussant. Ces techniques comportent le moussage et la vulcanisation de la composition phénolique moussable tout en maintenant une pression sur le mélange en cours de moussage et l'utilisation d'une résine phénolformaldéhyde présentant certaines caractéristiques de poids moléculaire.

Comme également indiqué, un autre inconvénient des résines phénoliques est l'accroissement indésirable de la conductivité thermique au cours du temps (dérive du facteur k). Même dans les mousses de l'art antérieur qui comportent des parois cellulaires qui ne sont pas rompues et qui comportent de l'agent gonflant emprisonné dans les cellules, les mousses phénoliques ont une tendance à perdre l'agent gonflant au cours du temps avec une augmentation correspondante de la conductivité thermique. On pense qu'il y a deux raisons essentielles à cet accroissement de la conductibilité thermique au cours du temps.

Une cause de l'augmentation de conductivité thermique au cours du temps est la fissuration des parois cellulaires. Pour de nombreuses mousses phénoliques de l'art antérieur, les parois cellulaires sont très fines. Lorsque des mousses phénoliques comportant des parois cellulaires fines sont soumises à des températures éle-

vées, les parois cellulaires sèchent et se fissurent. Egalement, du fait que l'isolant thermique est généralement soumis à des cycles de chauffage et de refroidissement avec des dilatations et contractions concomitantes, la fissuration des parois cellulaires fines s'en trouve accrue. La fissuration des parois cellulaires permet une fuite de l'agent gonflant fluorocarboné au cours du temps en provoquant une perte des valeurs d'isolation thermique et un accroissement de la conductivité thermique.

Dans une demande parallèle de la Demanderesse, on décrit un moyen pour empêcher la fissuration des parois cellulaires fines. Ceci est obtenu en utilisant un résole phénolique ayant certaines caractéristiques de poids moléculaire qui rendent possible que la mousse phénolique présente des parois suffisamment épaisses pour résister aux contraintes thermiques et mécaniques sans fissuration.

La cause première est la présence de petites perforations ou trous d'aiguille dans les parois cellulaires. Ces petites perforations permettent à l'agent gonflant fluorocarboné de diffuser au cours du temps en étant remplacé par de l'air. Ce remplacement lent par l'air provoque un accroissement de la conductivité thermique et une perte de la valeur d'isolation thermique. Les petites perforations permettent également à la résine phénolique d'absorber de l'eau, ce qui augmente encore la conductibilité thermique.

Selon la présente invention, on a observé que les perforations dans les parois cellulaires sont provoquées par la présence d'eau dans la composition de résole phénolique moussable, en particulier l'eau qui est présente dans le catalyseur de vulcanisation acide. Par conséquent, un objet de la présente invention est de fournir une composition et un procédé pour produire une mousse phénolique dans laquelle les parois cellulaires sont essentiellement exemptes de perforations.

L'invention vise également à fournir une composition et un procédé pour la production d'une mousse phé-

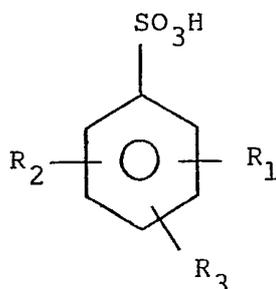


nologique qui ne perd pas ses propriétés d'isolation thermique au cours du temps.

Sous un autre aspect, l'invention porte sur une mousse phénolique qui comporte des parois cellulaires qui sont pratiquement exemptes de perforations.

Des objets et buts complémentaires de l'invention ainsi que des avantages supplémentaires de celle-ci apparaîtront à l'homme de l'art en référence à la description et aux dessins qui suivent :

L'invention concerne plus particulièrement une composition et un procédé pour la production d'une mousse phénolique dont les parois cellulaires sont pratiquement exemptes de perforations. Le procédé comporte le moussage et la vulcanisation d'un résole phénolique aqueux avec un catalyseur d'acide aryl-sulfonique anhydre ou de mélanges de tels catalyseurs présentant un pKa inférieur à environ 2,0 qui réduit suffisamment la compatibilité du résole phénolique avec l'eau pour empêcher les perforations dans les parois cellulaires de la mousse phénolique. Les catalyseurs dérivés d'acide aryl-sulfonique anhydre qui sont utiles dans l'invention sont les acides aryl-sulfoniques qui sont fortement acides, qui présentent un degré de compatibilité ou d'affinité pour le résole phénolique supérieur à celui à l'égard de l'eau et qui abaisse la compatibilité du résole avec l'eau. Certains des catalyseurs d'acide aryl-sulfonique anhydre utiles peuvent être représentés par la formule suivante :



dans laquelle R_1 , R_2 et R_3 peuvent être choisis indépendamment parmi : H, groupes alkyle inférieurs comportant de 1 à 6 atomes de carbone, HH_2 , SO_3H , halogène et des groupes non polaires et où la somme des carbones en R_1 , R_2 , R_3 est inférieure à 12. D'autres

acides aryl-sulfoniques anhydres utiles sont l'acide naphthalène-sulfonique et les acides naphthalène-sulfoniques substitués. Les catalyseurs préférés sont ceux où R_1 , R_2 , R_3 sont choisis parmi H et les groupes alkyle inférieurs comportant de 1 à 3 atomes de carbone. Relève également du cadre de l'invention, l'utilisation de mélanges d'acides aryl-sulfoniques anhydres et en fait, le catalyseur particulièrement préféré est une combinaison d'acide toluène-sulfonique et d'acide xylènesulfonique. On notera que tous les acides de la présente invention ne sont pas couverts par la formule indiquée précédemment ni que tous les acides couverts par la formule ci-dessus ne relèvent de l'invention. Les critères pour déterminer si un acide relève de l'invention est le fait de savoir si l'acide est un acide fort ayant une valeur pKa inférieure à 2,0 et modifie la compatibilité du résole phénolique avec l'eau d'une manière suffisante pour empêcher les perforations des parois cellulaires. La composition de la présente invention est une composition de résole phénolique moussable comportant un résole phénolique contenant de l'eau, un tensioactif, un agent gonflant, des additifs éventuels ainsi qu'un catalyseur de vulcanisation acide. Le catalyseur de vulcanisation acide est un acide aryl-sulfonique anhydre comme dans la description qui suit.

Dans les dessins annexés des repères de référence identiques ont été utilisés pour des parties similaires dans les différentes figures. Celles-ci représentent :

- les figures 1A et 1B représentent schématiquement en coupes transversales partielles des moules essentiellement clos utilisés pour la production d'une mousse phénolique au laboratoire ;

- la figure 2 représente schématiquement une vue latérale de coupes en section droite d'un appareillage du type à double courroies utilisé pour la production en continu d'une résine phénolique à l'échelle industrielle;

- la figure 3 représente schématiquement une vue en coupe partielle exécutée selon la ligne III-III de la figure 2 ;

- la figure 4 représente schématiquement une vue en section droite selon la ligne IV-IV de la figure 3 ;

- la figure 5 représente schématiquement une vue en section droite selon la ligne V-V de la figure 3 ;

- les figures 6 à 33 sont des photomicrographes prises au microscope électronique à balayage (scanning electron photomicrographs - SEM) représentant les cellules et les parois cellulaires de mousses phénoliques qui constituent des exemples représentatifs de la présente invention en utilisant les catalyseurs qui illustrent celle-ci. Tous les SEM sont à l'agrandissement 400X sauf indication contraire.

L'invention sera décrite plus en détail ci-après. Comme indiqué précédemment, l'utilisation de mousses phénoliques pour des applications d'isolation thermique, en particulier pour les toits, les murs et les conduits est hautement souhaitable par suite des excellentes propriétés de comportement au feu qui sont spécifiques des mousses phénoliques. Cependant, les mousses phénoliques connues jusqu'à présent présentent généralement des facteurs k initiaux inacceptables et ne peuvent pas maintenir un facteur k faible au cours du temps. La capacité d'isolement thermique d'un matériau moussé peut généralement être évaluée à l'aide de la conductivité thermique ou facteur k. La conductivité thermique ou facteur k d'un matériau d'isolation particulier est mesurée selon la norme ASTM C-518 Revised et est exprimée habituellement par les dimensions: BTU/pouce/h/pied carré/°F (BTU = British Thermal Unit). Plus le facteur k est faible, plus la qualité isolante du matériau est élevée. En outre, plus la mousse peut maintenir un facteur k faible, meilleure sera l'efficacité isolante du matériau.

Par facteur k faible, il faut entendre un facteur k essentiellement inférieur à environ 0,22 (exprimé

dans les unités précitées), ce qui correspond pratiquement au facteur k de l'air. Par facteur k initial faible, il faut comprendre un facteur k qui est essentiellement inférieur à 0,22 (dans les unités exprimées ci-dessus) si l'on effectue la mesure après que la mousse qui a été initialement produite ait établi un équilibre de la teneur en eau, généralement en 5 jours environ. Il est apparu que la mousse phénolique de la présente invention présentera des facteurs k qui diminueront durant les premiers jours à mesure que la teneur en eau de la mousse phénolique s'établit en équilibre avec le milieu ambiant. Ensuite, le facteur k reste sensiblement constant au cours du temps. Les mousses phénoliques de la présente invention présentent des facteurs k initiaux mesurés selon la norme ASTM inférieurs à 0,15 et généralement dans une plage de 0,10 à 0,13. Certaines des mousses préparées selon une forme d'exécution préférée de l'invention ont eu des facteurs k inférieurs à 0,10 mesurés à des teneurs très faibles en eau. Ce facteur k faible est maintenu au cours du temps et on n'observe qu'un faible accroissement du facteur k ou un accroissement nul.

Les mousses phénoliques préparées à partir des résines phénoliques aqueuses de l'invention présentent une densité globale (à savoir y compris la peau de mousse) variant de 24 à 80 kg/m³ (c'est-à-dire environ 0,5 à environ 5,0 livres/pied cubique) et variant de préférence d'environ 32 à environ 64 kg/m³ (environ 2,0 à environ 4,0 livres/pied cubique) avec des densités de cœur (c'est-à-dire sans la peau de mousse) variant d'environ 24 à environ 72 kg/m³ (environ 1,5 à environ 4,5 livres/pied cubique) et de préférence variant d'environ 32 à environ 56 kg/m³ (environ 2,0 à environ 3,5 livres/pied cubique). Les mousses phénoliques sont essentiellement des mousses à cellules fermées (c'est-à-dire pratiquement exemptes de cellules ayant subi une rupture) contenant généralement au moins 90 à 95 % de cellules fermées et en règle générale plus de 95 % de cellules fermées mesurées par exemple par le pycnomètre à

air selon la norme ASTM D-2865-70 (1976).

Le facteur k d'une mousses phénolique est en relation directe avec la propriété de la composition de résole phénolique moussable d'emprisonner l'agent gonflant au cours des étapes de moussage et de vulcanisation à mesure que le temps passe. La conductivité thermique de la mousse phénolique est en relation directe avec la conductivité thermique du gaz emprisonné. Une mousse phénolique dans laquelle uniquement de l'air est retenu devrait présenter un facteur k d'approximativement 0,22. Une mousse phénolique dans laquelle un hydrocarbure fluoré est emprisonné devrait présenter un facteur k approchant de la conductivité thermique de l'hydrocarbure fluoré emprisonné. Les hydrocarbures fluorés du commerce ont des valeurs k aux environs de 0,10. Par conséquent, une mousse phénolique d'excellentes propriétés aura un facteur k de l'ordre de 0,10 et conservera ce facteur k au cours du temps. Les mousses phénoliques préférées de l'invention ont de tels facteurs k et maintiennent ces facteurs k au cours du temps.

Comme mentionné ci-dessus, une des causes principale de la détérioration du facteur k au cours du temps est la présence de petites perforations ou trous d'aiguille d'aiguilles dans les parois cellulaires. Ces petites perforations permettent à l'agent gonflant fluorocarboné de diffuser au cours du temps en étant remplacé par de l'air. Les petites perforations permettent également à la résine phénolique d'absorber de l'eau ce qui augmente encore le facteur k et provoque une perte de la valeur d'isolation.

Selon la présente invention, les perforations dans les parois cellulaires sont essentiellement éliminées en utilisant certains acides aryl-sulfoniques anhydres comme catalyseur de moussage et de vulcanisation. Le terme "parois cellulaires" est utilisé dans le mémoire descriptif en incluant les entretoises qui sont formées aux endroits où les parois cellulaires se rejoignent et la présente invention élimine également les perforations



dans les entretoises.

Il a été observé que la cause des perforations dans les parois cellulaires est l'effet de l'eau sur les parois cellulaires lors des étapes de moussage et de vulcanisation. Le résole phénolique aqueux présente une certaine compatibilité à l'égard de l'eau. Au cours des étapes de moussage et de vulcanisation, le résole phénolique subit une réticulation et se transforme d'un résole compatible à l'égard de l'eau en un résole quelque peu incompatible à l'égard de l'eau. A mesure que le résole phénolique passe d'un état de compatibilité avec l'eau à un état de compatibilité sensiblement réduite avec l'eau au cours du moussage et de la vulcanisation, il rejette de l'eau. L'expulsion de l'eau du résole phénolique à mesure qu'il réticule au cours du moussage et de la vulcanisation provoque des perforations dans les parois cellulaires. En particulier, il est apparu que la présence d'eau dans le système catalytique est particulièrement défavorable et augmente de manière significative le nombre de perforations relevées dans les parois cellulaires. Il est également apparu, selon l'invention, que la présence d'eau dans le système catalytique peut provoquer des ruptures en nombre significatif dans les parois cellulaires, mais la cause principale de la rupture est l'absence de forces contraignante dans le moule et l'utilisation de résoles phénoliques fortement exothermiques. Selon la présente invention, il est apparu que les perforations dans les parois cellulaires peuvent être nettement réduites et en fait sensiblement éliminées en utilisant les acides aryl-sulfoniques anhydres comme catalyseur de moussage et de vulcanisation. La quantité d'acide aryl-sulfonique anhydre est généralement supérieure à celle qui est nécessaire pour simplement catalyser la réaction de la mousse phénolique.

Sans que la Demanderesse entende être liée à une théorie quelconque, elle pense que les acides aryl-sulfoniques anhydres de la présente invention agissent de la manière suivante. Les acides aryl-sulfoniques anhydres

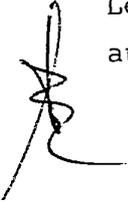


de la présente invention agissent de la manière suivante. Les acides aryl-sulfoniques anhydres utiles dans la présente invention sont des acides organiques forts qui catalysent facilement la réaction du résole phénolique pour former un polymère thermodur. Dans les compositions moussables de résoles phénoliques, les acides aryl-sulfoniques anhydres présentent une faible compatibilité à l'eau et une forte compatibilité à l'égard de la résine. Lorsque les acides aryl-sulfoniques anhydres sont mélangés convenablement avec le résole phénolique aqueux au cours de la préparation des compositions de résole phénolique moussable, ils modifient rapidement la compatibilité avec l'eau des résoles et commencent immédiatement à rejeter de l'eau du résole avant qu'un moussage et une vulcanisation marqués se produisent de manière que la mousse résultante est pratiquement exempte de perforations dans les parois cellulaires. Du fait que l'acide aryl-sulfonique anhydre est le catalyseur de moussage et de vulcanisation, l'eau est rejetée du résole phénolique au moment où les réactions de moussage et de vulcanisation sont initiées. On pense que l'acide aryl-sulfonique anhydre provoque l'expulsion de l'eau du résole aqueux à un moment qui est plus tôt et à une vitesse qui est plus rapide que la libération de l'eau provoquée par la réticulation du résole aqueux au cours de la réaction de moussage et de vulcanisation. L'acide aryl-sulfonique anhydre n'expulse pas toute l'eau du résole phénolique aqueux mais l'on pense qu'il expulse suffisamment d'eau et à une vitesse suffisante de manière que la quantité d'eau restant dans le résole phénolique aqueux n'est pas libérée par la réaction de réticulation en des quantités qui provoquent des ruptures ou des perforations au cours du moussage et de la vulcanisation.

Il est également nécessaire que les acides aryl-sulfoniques soient essentiellement anhydres, c'est-à-dire qu'ils contiennent des quantités limitées d'eau et le terme acide aryl-sulfonique anhydre dans le présent mémoire descriptif doit s'entendre comme couvrant des

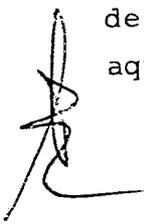


quantités limitées d'eau. Selon la présente invention, il est apparu qu'en vue d'éliminer les perforations dans les parois cellulaires, il est nécessaire que l'acide aryl-sulfonique contiennent moins de 10 % en poids d'eau libre. Il est également apparu qu'en vue d'obtenir des parois cellulaires qui sont exemptes à la fois de perforations et de ruptures provoquées par l'eau, il est nécessaire que les acides aryl-sulfoniques anhydres contiennent moins de 3,0 % en poids d'eau libre et de préférence moins de 0,5 % en poids d'eau libre. Chaque acide aryl-sulfonique particulier présente une relation de phase différente avec l'eau et le résole phénolique. Cette relation de phase dépend de facteurs tels que le résole phénolique particulier, la teneur en eau du résole et la quantité d'eau dans l'acide aryl-sulfonique. La quantité maximale d'eau qui peut être tolérée pour un acide aryl-sulfonique particulier qui produit encore une mousse phénolique exempte de perforations peut être déterminée facilement en préparant une série de mousses phénoliques en utilisant un acide aryl-sulfonique contenant différentes quantités d'eau et en examinant les mousses obtenues en ce qui concerne les perforations à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Cette technique d'évaluation est décrite dans le présent mémoire descriptif. Cependant, comme indiqué ci-dessus, pour obtenir une mousse phénolique dont les parois cellulaires sont pratiquement exemptes de perforations et de ruptures provoquées par l'eau, il est apparu que l'acide aryl-sulfonique doit avoir moins de 3,0 % d'eau libre et de préférence moins de 0,5 %. Si les acides aryl-sulfoniques contiennent trop d'eau, ils ne sont pas suffisamment efficaces pour expulser l'eau du résole phénolique aqueux et ils ne rejettent pas l'eau du catalyseur lui-même. En conséquence, il y aura trop d'eau présente lors du moussage et de la vulcanisation et il en résultera une mousse phénolique dont les parois cellulaires comportent des perforations. Le terme "eau libre", signifie l'eau qui n'est pas liée aux molécules de catalyseur. Par exemple, l'acide



toluène-sulfonique est disponible sous forme d'un monohydrate. Le monohydrate de l'acide toluène-sulfonique réduira les perforations dans les parois cellulaires de la mousse phénolique. Cependant, si de l'eau supplémentaire est présente, les acides aryl-sulfoniques hydratés n'agiront pas. De plus, les acides aryl-sulfoniques hydratés ne sont pas préférés du fait qu'ils ne sont pas aussi efficaces que les acides aryl-sulfoniques anhydres et les acides aryl-sulfoniques monohydratés sont généralement cristallins et il est plus difficile de les mélanger de manière uniforme dans les compositions de résole phénolique moussable.

Tous les catalyseurs d'acide aryl-sulfonique anhydre ne surmontent pas le problème des perforations et dans les parois cellulaires provoquées par l'eau. Uniquement les acides aryl-sulfoniques anhydres présentant une forte acidité (à savoir une valeur pKa inférieure à 2,0) combinée avec la relation de phase entre l'eau et le résole phénolique tel que l'acide aryl-sulfonique anhydre réduise la compatibilité du résole phénolique avec l'eau de manière suffisante pour expulser suffisamment d'eau du résole aqueux en vue d'empêcher les perforations des parois cellulaires, sont utiles dans la présente invention. Lorsque les acides aryl-sulfoniques anhydres présentant ces combinaisons de propriétés sont mélangés soigneusement avec des résines phénoliques contenant de l'eau, ils rejettent immédiatement l'eau des résines phénoliques avant qu'un moussage et une vulcanisation substantiels se produisent de manière que la mousse résultante soit essentiellement exempte de perforations des parois cellulaires. L'eau expulsée se retrouve dans les cellules de la mousse et puisque la mousse vulcanisée présente une certaine compatibilité avec l'eau, l'eau expulsée diffuse hors de la mousse à mesure que la mousse est séchée dans des conditions d'équilibre. Du fait que l'acide aryl-sulfonique anhydre constitue le catalyseur de moussage et de réticulation, l'eau est expulsée du résole phénolique aqueux à un stade très précoce dans les réactions de

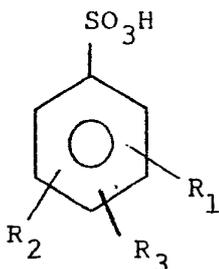


moussage et de vulcanisation et n'est pas présente dans le résôle en une quantité suffisante pour provoquer des perforations. Le catalyseur d'acide aryl-sulfonique anhydre n'expulse pas toute l'eau du résôle phénolique aqueux mais expulse suffisamment d'eau de manière que les perforations dans les parois cellulaires ne se produisent pas.

Bien que la classe générale des acides aryl-sulfoniques est bien connue comme catalyseurs de moussage et de vulcanisation pour les mousses phénoliques, tous ces acides aryl-sulfoniques, même à l'état anhydre, n'agissent pas. Uniquement les acides aryl-sulfoniques anhydres présentant un pKa inférieur à 2,0 combinée avec la relation de phase souhaitée résôle/eau/acide anhydre sont efficaces. Par exemple, l'acide phénol-sulfonique est bien connu comme acide aryl-sulfonique et utilisé pendant de nombreuses années pour mousser et vulcaniser des mousses. Cependant, même un acide phénol-sulfonique totalement anhydre n'agira pas selon la présente invention du fait qu'il ne présente pas les propriétés de compatibilité requises avec l'eau et les résôles. Il semble que le groupe hydroxyle polaire confère à l'acide phénol-sulfonique une compatibilité avec l'eau qui est trop élevée. La relation de phase résultante résôle/eau/acide phénol-sulfonique est telle que l'eau n'est pas expulsée à une vitesse suffisante et/ou en des quantités suffisantes du résôle par l'acide et la mousse obtenue présente des perforations. De manière similaire, les acides alkyl-sulfoniques sont des acides forts qui ont été utilisés pendant des années pour réticuler des résôles phénoliques. Cependant les acides alkyl-sulfoniques ne présentent pas des caractéristiques d'altération suffisantes de la compatibilité du résôle à l'égard de l'eau.

Certains des catalyseurs d'acide aryl-sulfoniques anhydres qui présentent l'acidité requise en combinaison avec la propriété d'altérer la relation de compatibilité résôle/eau peuvent être représentés par la formule suivante :





dans laquelle R_1 , R_2 et R_3 peuvent être choisis indépendamment parmi : H, groupes alkyle inférieurs comportant de 1 à 6 atomes de carbone, NH_2 , SO_3H , halogène et des groupes non polaires et où la somme des carbones en R_1 , R_2 , R_3 est inférieure à 12. D'autres acides aryl-sulfoniques utiles sont les acides naphthalène-sulfoniques et les acides naphthalène-sulfoniques substitués. Des catalyseurs préférés sont ceux dans lesquels R_1 , R_2 et R_3 sont choisis indépendamment de l'hydrogène et les groupes alkyle inférieurs comportant de 1 à 3 atomes de carbone.

Les catalyseurs particulièrement préférés sont l'acide toluène-sulfonique et xylène-sulfonique, en particulier une combinaison de ces deux acides. On notera que tous les acides de la présente invention ne sont pas couverts par la formule ci-dessus ni que tous les acides couverts par la formule ci-dessus ne relèvent de l'invention. Le critère pour déterminer si un acide relève de l'invention est le fait que l'acide présente un pKa inférieur à environ 2,0 et modifie la compatibilité du résole phénolique aqueux avec l'eau suffisamment pour empêcher des perforations des parois cellulaires.

Il relève également du cadre de l'invention d'ajouter des quantités limitées d'autres acides, en particulier sous forme anhydre, aux acides aryl-sulfoniques anhydres à condition que de tels acides n'empêchent pas l'acide aryl-sulfonique anhydre de modifier la compatibilité du résole aqueux avec l'eau suffisamment pour empêcher à la fois les perforations des parois cellulaires. Des exemples de tels acides qui peuvent être tolérés en quantités limitées sont constitués par l'acide phosphorique, sulfurique, méthane-sulfonique et éthane-sulfonique.

Par exemple, des quantités limitées d'acide phosphorique ou d'acide borique peuvent être utiles pour améliorer les propriétés de retard d'inflammation et les propriétés de non-pourrissement de la résine phénolique. De plus, de petites quantités d'acide sulfurique peuvent être ajoutées pour augmenter la vitesse de moussage et de vulcanisation.

L'applicabilité d'un acide aryl-sulfonique anhydre particulier quelconque selon la présente invention pour réduire ou éliminer les perforations des parois cellulaires des mousses phénoliques peut être facilement et rapidement déterminée. D'abord, une composition préparée en utilisant un résole phénolique aqueux, un tensioactif et un agent moussant selon les modes opératoires préférés décrits dans la présente demande. Ensuite 84 parties de la composition sont moussées et vulcanisées en utilisant 16 parties d'acide aryl-sulfonique anhydre devant être évalué. Les parois cellulaires de la mousse résultante sont examinées à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Si les parois cellulaires sont essentiellement exemptes de ruptures, le catalyseur est utile selon la présente invention ; cependant, si les parois cellulaires contiennent des perforations, le catalyseur ne relève pas de la présente invention. En préparant des mousses d'essai il est possible d'ajouter des additifs éventuels. Le rapport des différents ingrédients peut varier mais il est souhaitable de les maintenir dans certaines limites préférées indiquées dans ce mémoire descriptif.

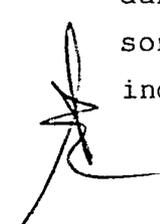
Le procédé de la présente invention comporte la préparation d'une composition de résole phénolique moussable et le moussage et la vulcanisation de la composition. La composition de résole phénolique moussable de la présente invention est généralement constituée par un résole phénolique aqueux, un agent gonflant fluorocarboné, un tensioactif des additifs additionnels et un catalyseur de vulcanisation acide. Le catalyseur de vulcanisation acide est un acide aryl-sulfonique anhydre ou des



mélanges d'acides aryl-sulfoniques anhydres de la présente invention qui expulsent l'eau, et qui moussent et vulcanisent la composition moussable. Le rapport des différents constituants de la composition de résole phénolique moussable variera en fonction de la densité, la résistance à la compression etc. du produit final.

Selon le procédé préféré une composition de résole phénolique moussable contenant l'acide aryl-sulfonique anhydre de la présente invention est introduite dans un moule essentiellement fermé et on lui permet de mousser et de vulcaniser dans le moule. Le moule est capable de résister aux pressions générées par la composition en cours de moussage. La quantité de pression variera en fonction de facteurs tels que la quantité et le type d'agent moussant, la quantité et la réactivité du résole et la quantité du catalyseur. Généralement, la pression générée sera de l'ordre d'environ 0,21 à 1,05 kg/cm² au-dessus de la pression atmosphérique et la conception du moule doit en tenir compte. La quantité de composition de résole phénolique moussable introduite dans le moule variera en fonction des propriétés souhaitées du produit final.

Les différents constituants de la composition de résole phénolique moussable peuvent être mélangés ensemble dans n'importe quel ordre pour autant que la composition résultante soit uniforme. On notera cependant que le catalyseur d'acide aryl-sulfonique anhydre a pour résultat que la composition moussable commence à mousser dans les secondes qui suivent le mélange avec le résole phénolique et que la composition moussable atteint une pression maximale en quelques minutes. Par conséquent, le catalyseur sera le dernier constituant ajouté à la composition de résole phénolique moussable. Dans le procédé continu préféré, certains des constituants peuvent être mélangés avant qu'ils soient admis de manière dosée dans le dispositif de mélange. Ce pendant, pour les raisons indiquées ci-dessus, le catalyseur sera le dernier ingrédient pénétrant dans le dispositif de mélange.



L'acide aryl-sulfonique anhydre peut être ajouté sous forme d'un solide ou d'un liquide. Les acides liquides sont préférés du fait qu'ils sont plus faciles à manipuler dans les dispositifs de mélange industriel. Les catalyseurs anhydres peuvent être également ajoutés sous forme de solutions, suspensions ou émulsions dans des solvants organiques tels que la glycérine ou le glycol. Les solutions, suspensions ou émulsions ne sont pas préférées du fait qu'elles ajoutent des ingrédients supplémentaires qui peuvent affecter les propriétés de la mousse phénolique et qu'elles tendent à réduire la réactivité du système.

Selon un procédé de production de mousse phénolique normalement utilisé au laboratoire, la composition moussable de résole phénolique est introduite dans un moule fermé rigide comme représenté par exemple dans les figures 1A et 1B. La composition moussable de résole phénolique subit une expansion initiale sous la pression atmosphérique. A mesure que la composition moussable subit l'expansion pour remplir le moule, elle produit une pression contre les parois du moule. Le moule est conçu pour résister à des pressions $1,05 \text{ kg/cm}^2$ au-dessus de la pression atmosphérique.

En se référant aux figures 1A et 1B, le moule est constitué par une plaque supérieure (1), une plaque inférieure (2), des parois latérales (3) et des parois d'extrémité (4). Les parois latérales (3) et une paroi d'extrémité (4) sont maintenues ensemble par des charnières (5). En position fermée, les plaques supérieures et inférieures et les parois latérales sont maintenues en position par des boulons (6) et des écrous papillon (7). De plus, en vue de résister aux pressions élevées éventuelles, une série d'agrafes C (8) sont fixés sur le périmètre des moules lors des étapes de moussage et de vulcanisation. Le moule est également pourvu d'un transducteur de pression (9) pour mesurer la pression dans le moule et d'un thermocouple (10) pour mesurer la température dans le moule. L'opération du moule de laboratoire



sera décrite plus en détail ci-après. La dimension du moule peut varier en modifiant la dimension des parois et des plaques.

Dans une autre forme d'exécution de l'invention utilisant une technique de production préférée en continu, la mousse phénolique est produite dans un appareillage du type d'une presse à double courroie illustrée d'une manière générale dans les figures 2 à 5. Les constituants de la composition moussable du résole phénolique de la présente invention sont admis de manière dosée dans les rapports souhaités dans un dispositif de mélange convenable (non représenté) et ensuite appliqués sur un matériau de surfacage inférieur (25) tel qu'un carton, contenant une fine couche d'aluminium, un mat de fibre de verre, un substrat rigide tel que du carton rigide ou une peau de vinyle, cette matière sortant d'une réserve (non représentée) et se déplaçant sur une table (29) par un convoyeur inférieur (12). La composition moussable de résole phénolique de la présente invention est appliquée au moyen d'un dispositif de distribution convenable (30) qui se déplace en un mouvement de va-et-vient transversalement à la direction du mouvement du matériau de surfacage inférieur (25), bien que tout moyen convenable pour une distribution régulière de la composition telle qu'une tête de mélange à courant multiple ou une série d'ajutages puissent être utilisées. A mesure que la composition moussable se déplace en aval, elle mousse et entre en contact avec le matériau de surfacage (27) dirigé à l'aide de rouleaux (22) et (23) vers l'endroit où la composition moussable est dans le stade initial de l'expansion. A mesure que la composition moussable subit l'expansion initiale sous la pression ambiante essentiellement atmosphérique, la composition est transportée dans une cavité de vulcanisation (28) formée par le brin supérieur du convoyeur inférieur (12) et deux parois latérales rigides fixes appelées des rails latéraux qui ne sont pas représentés dans la figure 2 mais qui portent les repères (41) et (42) dans la figure 3. L'épaisseur de la mousse est



déterminée par la distance entre le convoyeur supérieur (11) et le convoyeur inférieur (12). Le convoyeur supérieur (11) peut être déplacé par un engin de levage convenable (non représenté) perpendiculairement au convoyeur inférieur (12) qui lui-même, ne peut être ni relevé ni abaissé. Lorsque le convoyeur supérieur (11) est relevé ou abaissé, il se déplace entre les parois latérales rigides fixes (41 et 42) comme représenté dans la figure 3, ces parois étant immédiatement adjacentes aux parois du convoyeur supérieur (11). Les surfaces des convoyeurs qui entrent en contact avec le matériau de surfaçage supérieur et inférieur comportent plusieurs plaques de pression (13 et 14) fixées au convoyeur par des moyens de fixation rigides (21). Les plaques de pression peuvent être chauffées, si nécessaire, à l'aide d'air chaud qui est introduit dans et qui circule à l'intérieur des convoyeurs supérieurs et inférieurs au moyen de conduites d'air non représentées dans les dessins.

Simultanément avec les papiers de surfaçage supérieur et inférieur, des papiers latéraux (43 et 44) comme représenté dans la figure 3, contenant un matériau de démoulage (release) pour la mousse tel qu'un film mince de polyéthylène, sont guidés dans la cavité de vulcanisation par des rouleaux (45 et 46) et des moyens tels que des barres de guidage (47 et 50). Chacune des barres de guidage est placée juste en avant de la cavité de vulcanisation (28) de manière que les papiers latéraux (43 et 44), avant d'entrer en contact avec les parois latérales (41 et 42) recouvrent les matériaux de surfaçage supérieur et inférieur, par exemple comme représenté à la figure 4. Du fait que les papiers latéraux (43 et 44) sont en contact avec les parois latérales (41 et 42) ils s'applatissent comme illustré à la figure 5.

Lorsque la mousse subit l'expansion pour remplir l'épaisseur de la cavité de vulcanisation, une expansion complémentaire est empêchée par les plaques de pression (13 et 14) comme illustré à la figure 2 et les parois latérales (41 et 42) comme illustré à la figure 3.

La pression exercée par la mousse sur les plaques de pression et les parois latérales varie ainsi qu'il a été décrit mais habituellement sera dans une plage d'environ 0,21 à 1,05 kg/cm². Les plaques de pression (13 et 14) et les parois latérales (41 et 42) sont conçues pour résister à de telles pressions.

Les paramètres opératoires telles que la quantité de constituants de composition de résole phénolique moussable, la vitesse d'écoulement de la composition depuis le distributeur et la vitesse des convoyeurs peuvent varier largement dans la pratique de l'invention pour fournir une mousse phénolique présentant une épaisseur, une densité, etc... telles que souhaitées. Une composition moussable suffisante doit être utilisée pour assurer que la composition ayant subi le moussage remplit la cavité de vulcanisation et exerce une pression sur les parois de la cavité.

Après que la mousse phénolique quitte la cavité de vulcanisation, les papiers latéraux (43 et 44) sont retirés, par exemple au moyen de rouleaux (48 et 49) comme illustré à la figure 3. La mousse peut être coupée à des longueurs désirées en fonction de l'usage prévu.

La composition moussable de résole phénolique utilisée pour le procédé de l'invention comporte généralement un résole phénolique aqueux de la présente invention, un agent moussant fluorocarboné, un tensioactif et un acide de catalysation sulfonique. Les rapports des différents ingrédients sont comme indiqués ci-dessous. Des additifs éventuels des compositions préférées sont notamment un plastifiant et un capteur de formaldéhyde.

Le procédé permettant d'éviter les perforations des parois cellulaires d'une mousse phénolique en utilisant des acides aryl-sulfoniques anhydres est applicable à n'importe quel résole phénolique-aldéhyde aqueux provenant d'une condensation d'un composé phénolique et d'un aldéhyde.

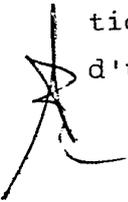
En plus du phénol lui-même, d'autres composés phénoliques peuvent être utilisés. Des exemples de compo-

sés phénoliques convenables sont le résorcinol, le catéchol, l'ortho, le métha et le paracrésol, les xylénols, les éthylphénols, le p-tert.-butylphénol et similaires. Les composés phénoliques à deux noyaux peuvent être utilisés. Les résoles phénoliques préférés contiendront essentiellement du phénol avec de petites quantités éventuelles d'autres composés phénoliques.

En plus du formaldéhyde lui-même, d'autres aldéhydes peuvent être utilisés dans le résole phénolique-aldéhyde. Des exemples d'autres aldéhydes convenables sont le glyoxal, l'acétaldéhyde, le chloral, le furfurale et le benzaldéhyde. Les résoles phénoliques préférés contiendront essentiellement du formaldéhyde, avec seulement de petites quantités éventuelles d'autres aldéhydes.

Le terme résole phénolique utilisé dans la description est destiné à inclure des résoles contenant des composés phénoliques autres que le phénol et/ou des aldéhydes autres que le formaldéhyde. On notera que les résoles phénoliques contenant des quantités importantes de composés phénoliques autres que le phénol et/ou des aldéhydes autres que le formaldéhyde présenteront une relation de phase résole/eau différente. Par exemple, l'ocrésol modifie la compatibilité du résole avec l'eau. Par conséquent, des quantités différentes d'acides aryl-sulfoniques anhydres autres que ceux indiqués ci-dessus pour les résoles préparés à partir du phénol primaire et du formaldéhyde peuvent être nécessaires pour d'autres type de résoles. Certains de ces types de résoles peuvent avoir une compatibilité résole/eau qui ne sera pas suffisamment modifiée par un acide aryl-sulfonique anhydre pour empêcher les perforations.

Les résoles de phénol-aldéhyde peuvent avoir un rapport molaire de l'aldéhyde au composé phénolique de l'ordre d'environ 1:1 à environ 3:1 ; cependant, les résoles préférés présenteront un rapport de l'ordre de 1,7:1 à 2,3:1. Les résoles sont préparés par condensation d'un composé phénolique et d'un aldéhyde en présence d'un catalyseur alcalin. La condensation alcaline du



composé phénolique et d'un aldéhyde est bien connue.

Les composés phénoliques préférés de la présente invention sont essentiellement des polymères de condensation de phénol et de formaldéhyde présentant un rapport molaire du phénol au formaldéhyde de l'ordre d'environ 1,7:1 à environ 2,3:1 et de préférence de l'ordre d'environ 1,75:1 à 2,25:1. Le résole phénolique préféré présente un poids moléculaire moyen en poids supérieur à 800 et de préférence de l'ordre de 950 à 1500. Les résoles préférés présentent également un poids moléculaire moyen en nombre supérieur à 350 et de préférence d'environ 400 à environ 600 et une dispersivité supérieure à 1,7, de préférence de l'ordre de 1,8 à 2,6. Ces résoles sont décrits dans une demande parallèle au nom du même Demandeur et peuvent être moussés et vulcanisés avec les quantités nécessaires d'acides aryl-sulfoniques de cette invention sans atteindre des valeurs d'exothermie de pic supérieure à 100 °C jusqu'à ce que les parois cellulaires de la mousse soient essentiellement vulcanisées et sans atteindre des pressions de pic qui provoquent des ruptures des parois cellulaires avant qu'elles soient suffisamment vulcanisées, même dans un moule fermé.

La quantité de résole phénolique présente dans les compositions de résole phénolique moussable peuvent varier dans de larges limites, pour autant que la quantité soit suffisante pour produire une mousse présentant la densité et la résistance à la compression que l'on souhaite.

Généralement, la quantité de résole phénolique présente dans la composition moussable varie d'environ 40 % à environ 70 % en poids de la composition. Une quantité dans une plage d'environ 45 % à environ 55 % en poids de la composition moussable est préférée. Le pourcentage pondéral précité de résine phénolique dans la composition moussable est basé sur une résine phénolique active à 100 %. Du fait que les résoles se présentent sous forme d'une solution aqueuse, la concentration réelle du résole doit être prise en compte lorsqu'on calcule



N'importe quel agent moussant convenable peut être utilisé. En choisissant celui-ci il faut se rappeler que le facteur k de la mousse phénolique est en relation directe avec le facteur k de l'agent moussant emprisonné dans la mousse phénolique. Bien que des agents moussants tels que le n -pentane, le chlorure de méthylène, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone puissent être utilisés, ils ne sont pas préférés du fait qu'ils ne présentent pas de propriétés d'isolation thermique excellentes comparés aux agents moussants fluorocarbonés. De plus, les agents moussants fluorocarbonés ne sont pas solubles dans la mousse phénolique par conséquent ne diffuseront pas au cours du temps, tandis que certains des agents moussants prémentionnés présentent une certaine compatibilité avec la mousse phénolique et par conséquent tendent à s'échapper par diffusion au cours du temps. Ils peuvent être utilisés cependant en combinaison avec les agents moussants fluorocarbonés préférés. Des exemples d'agents moussants fluorocarbonés convenables comportent les composés : dichloro-difluoro-méthane ; 1,2-dichloro-1,1,2,2-tétrafluoroéthane ; 1,1,1-trichloro-2,2,2-trichloro-2,2,2-trifluoroéthane ; trichloromono-fluorométhane ; et 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane. Il est préférable que l'agent moussant comporte un agent moussant chloro-fluoro-carboné. L'agent moussant peut être un agent moussant simple ou peut être un mélange de ces composés. Généralement, les agents moussants fluorocarbonés utilisés présentent des points d'ébullition à la pression atmosphérique, c'est-à-dire à une pression absolue de 760 mm de mercure dans une plage d'environ -5°C à environ 55°C . Un point d'ébullition atmosphérique dans une plage d'environ 20°C à environ 50°C constitue un exemple illustratif. Des agents moussants préférés sont constitués par un mélange de trichloro-mono-fluoro-méthane et 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoro-éthane. Il est particulièrement préférable que le rapport molaire de trichloro-mono-fluoro-méthane au 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane dans le mélange soit de l'ordre d'environ

1:1 à environ 1:3.

L'agent moussant est généralement présent dans la composition moussable en une quantité qui produira des mousses phénoliques présentant un facteur k initial faible. La quantité d'agents moussants peut varier dans de larges mesures mais elle est généralement de l'ordre d'environ 5 % à environ 20 % en poids de la composition moussable. Une quantité d'agent moussant dans une plage d'environ 5 % à environ 15 % en poids de la composition moussable constitue un exemple illustratif. Une quantité dans une plage d'environ 8 % à environ 12 % en poids est préférée.

La composition moussable de résole phénolique contient également un tensioactif (surfactant). Celui-ci doit présenter des propriétés qui lui permettent d'émulsifier de manière efficace le résole phénolique, l'agent gonflant, le catalyseur et les additifs éventuels de la composition moussable. Pour préparer une bonne mousse, le tensioactif doit réduire la tension superficielle et stabiliser les cellules de mousse pendant l'expansion (moussage) et la vulcanisation. Il est apparu que des tensioactifs de silicone-glycol non-ioniques, non-hydrolysables sont les plus efficaces bien que n'importe quel tensioactif présentant les propriétés requises ci-dessus puissent être utilisés. Des exemples spécifiques de tensioactifs convenables sont les tensioactifs L-7003 silicone, L-5350 silicone, L-5420 silicone et L-5340 silicone (ce dernier étant préféré), tous produits par Union Carbide Corporation et le tensioactif SF1188 silicone de General Electric Company. D'autres classes de tensioactifs qui peuvent être utilisés sont les tensioactifs organiques non-ioniques tels que les produits de condensation d'oxydes d'alkylène tels que l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène et des mélanges de ceux-ci ainsi que des alkyl-phénols tel que le nonylphénol, le dodécylphénol et similaires. D'autres tensioactifs organiques convenables sont connus et comportent par exemple ceux décrits dans le brevet des Etats-Unis 3.389.094, la teneur de ce docu-



ment en ce qui concerne les tensioactifs organiques étant inclus dans la présente demande par référence à celle-ci.

Une autre classe d'agents tensioactifs convenables qui peuvent trouver une application dans la présente invention comporte des copolymères siloxane-oxyalkylène tels que ceux contenant des liaisons Si-I-C de même que Si-C. Des copolymères siloxane-oxyalkylènes typiques contiennent un reste de siloxane composé d'unités récurrentes diméthylsiloxyl bloquées en position finale par des unités monométhylsiloxyl et/ou triméthylsiloxyl et comportant au moins une chaîne polyoxyalkylène constituée d'unités oxyéthylène et/ou oxypropylène comportant en chaîne latérale un groupe organique tel qu'un groupe éthyle. Des exemples spécifiques de polymères siloxane-oxyalkylène peuvent être relevés dans le brevet des Etats-Unis 3.271.331, la partie de ce document concernant les tensioactifs siloxane-oxyalkylène étant incorporée à la présente demande par référence. Des précautions devront être prises en choisissant le tensioactif, du fait que certains tensioactifs affectent de manière défavorable la viscosité de la composition de résole phénolique moussable ou provoque un écrasement de la mousse avant qu'elle soit fixée ou durcie.

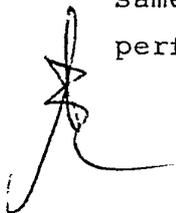
Le tensioactif utilisé dans la composition moussable peut être un tensioactif simple ou un mélange de tensioactifs. Le tensioactif est utilisé dans la présente invention en une quantité suffisante pour produire une bonne émulsion. Généralement, la quantité de tensioactif varie depuis environ 0, 1 % à environ 10 % en poids de la composition de résole phénolique moussable. A titre d'exemple, la quantité de tensioactif varie d'environ 1 % à environ 6 % de la composition. Une quantité de tensioactif en une quantité d'environ 2 % à environ 4 % en poids de la composition est préférée.

Le tensioactif peut être mélangé séparément au résole phénolique, à l'agent gonflant et au catalyseur pour former une composition de résole phénolique moussable ou il peut être mélangé avec le résole phénolique ou



avec l'agent gonflant avant leur mélange avec les autres constituants. D'une autre manière, une partie du tensioactif peut être mélangé avec le résole phénolique et une partie peut être prémélangée avec l'agent gonflant. Il est préférable qu'environ 1/3 du tensioactif soit prémélangé avec l'agent gonflant fluorocarboné et que 2/3 soit prémélangés avec le résole phénolique.

Bien que l'eau soit supposée être la cause principale des perforations dans les parois cellulaires et de contribuer à la rupture des parois cellulaires, la présence de d'eau est nécessaire. En premier lieu, il est très difficile et onéreux de produire un résole phénolique contenant très peu d'eau ou n'en contenant pas. De plus, les résoles phénoliques présentant les caractéristiques des résoles de l'invention sans eau sont très difficiles à manipuler. Ils sont très visqueux et la réalisation d'une composition moussable est très difficile à obtenir. En plus, il est difficile de contrôler la chaleur exothermique de la réaction en l'absence d'eau. En conséquence, l'eau est nécessaire dans la composition moussable de résole phénolique pour régler la viscosité du résole phénolique et de la composition moussable de résole phénolique de manière à ce qu'elle soit favorable pour la production de mousses phénoliques. De plus, l'eau est souhaitable pour agir comme abaisseur de température et faciliter le contrôle de la réaction de moussage et de vulcanisation exothermique. La plus grande quantité de l'eau est présente dans le résole phénolique aqueux bien que des quantités très limitées puissent être tolérées dans l'agent gonflant fluorocarboné ou le tensioactif. Seulement de petites quantités peuvent être tolérées dans le catalyseur d'acide aryl-sulfonique anhydre. La composition moussable de résole phénolique peut contenir au moins environ 5 % d'eau. Les concentrations d'eau supérieures à 20 % devront être évitées du fait que même le catalyseur préféré n'est pas en mesure de rejeter suffisamment d'eau pour éliminer de manière substantielle les perforations lorsqu'une telle quantité d'eau est initia-



lement présente dans la composition moussable. Une quantité variant d'environ 7 % à environ 16 % en poids est préférée. Comme indiqué ci-dessus, des quantités limitées d'eau peuvent être tolérées dans l'agent moussant, le tensioactif ou le catalyseur si une mousse phénolique présentant des parois cellulaires exemptes de perforations et de ruptures provoquées par l'eau doit être préparée. De plus, il est important que l'eau dans le résole aqueux soit mélangée uniformément avec le résole. Si le résole aqueux contient de l'eau qui n'est pas uniformément mélangée avec le résole, le résultat peut être une rupture des parois cellulaires.

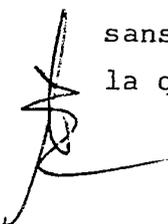
Comme mentionné précédemment, l'acide aryl-sulfonique anhydre de la présente invention exerce un effet double. L'acide aryl-sulfonique anhydre expulse une partie de l'eau du résole phénolique, ce qui permet la formation d'une mousse phénolique sans perforations. L'acide aryl-sulfonique anhydre catalyse également la réaction de moussage et de vulcanisation pour former une mousse phénolique thermodurcissable. Tous les acides aryl-sulfoniques n'agissent pas dans la présente invention. Seulement les acides aryl-sulfonique qui présentent une compatibilité élevée à l'égard des résines et une compatibilité basse à l'égard de l'eau dans la plage des constituants de la composition de résole phénolique moussable agiront. On peut facilement déterminer si un acide aryl-sulfonique anhydre sera acceptable pour préparer une mousse phénolique en utilisant l'acide aryl-sulfonique anhydre et en effectuant des photomicrographies électroniques de balayage de la mousse. Des mousses acceptables ne présenteront pas de perforations dans les parois cellulaires. Des exemples d'acides aryl-sulfoniques anhydres sont indiqués dans le présent mémoire descriptif. Comme mentionné, les catalyseurs préférés sont l'acide toluène-sulfonique et l'acide xylènesulfonique. Des qualités commerciales de mélanges d'acide toluène-sulfonique anhydre et d'acide xylènesulfonique anhydre sont disponibles dans le commerce et sont en conséquence



préférées pour être utilisés dans la présente invention. Le catalyseur le plus préféré est l'acide toluène-sulfonique du fait qu'il est le plus efficace pour rejeter l'eau. Cependant, l'acide toluènesulfonique pur est solide et il est difficile de préparer des compositions de résole phénolique moussable uniformes à l'échelle commerciale en utilisant un catalyseur solide. Il est apparu que l'usage d'acide xylène-sulfonique améliore les caractéristiques de manipulation sans affecter les propriétés de la mousse obtenue. En conséquence, un acide toluène-sulfonique anhydre contenant environ 10 à 50 % en poids d'acide xylène-sulfonique est particulièrement préféré.

Des exemples de certains acides aryl-sulfoniques qui sont apparus non utilisables du fait qu'ils ne modifient pas de manière suffisante la compatibilité résole/ eau sont les acides phénol-sulfonique, phénol-sulfonique substitué, xylénol-sulfonique, xylénol-sulfonique substitué et dodécyl-benzène-sulfonique.

La quantité d'acide aryl-sulfonique anhydre présente dans la composition moussable de résole phénolique variera largement selon certains facteurs tel que la quantité d'eau dans la composition moussable et le type et les caractéristiques du résole phénolique. Des quantités d'acide aryl-sulfonique anhydre dans une plage d'environ 2 à 6 % en poids sont suffisantes pour mousser et vulcaniser la plupart des compositions de résole phénolique ; cependant, cette quantité n'est pas suffisante pour expulser l'eau pour produire des mousses phénoliques sans ruptures ou perforations dans les parois cellulaires ou pour vulcaniser suffisamment rapidement la résine pour emprisonner l'agent gonflant. Dans la présente invention l'acide sulfonique anhydre est présent en des quantités d'au moins 6 % en poids des compositions moussables. Moins de 6 % ne permet pas de régler de manière adéquate l'effet de l'eau sur la formation des parois cellulaires sans ruptures ou perforations. La limite supérieure de la quantité d'acide sulfonique anhydre utilisée est dé-



terminée par des facteurs tels que la quantité et les propriétés du résole phénolique ; cependant, des quantités supérieures à 20 % en poids provoquent généralement un moussage et une vulcanisation dont les propriétés exothermiques sont trop rapides, ce qui provoque l'expulsion de l'agent gonflant fluorocarboné avant que les cellules soient suffisamment formées pour emprisonner l'agent gonflant fluorocarboné. Des quantités supérieures à 20 % peuvent être nécessaires si l'acide est un monohydrate ou si la composition moussable contient une quantité maximale d'eau. Les quantités préférées sont comprises entre 12 et 16% en poids.

En plus du résole phénolique aqueux, de l'agent gonflant fluorocarboné, de l'acide aryl-sulfonique anhydre et du tensioactif, les compositions moussables de résole phénolique de la présente invention peuvent également contenir d'autres matières connues dans la technique en des quantités habituelles pour leur usage classique. Des exemples de tels constituants éventuels sont les suivants : l'urée ou le résorcinol peuvent être ajoutés pour capter le formaldéhyde libre, généralement en une quantité de 0,5 à 5,0 % en poids. Des plastifiants tels que le phosphate de triphényle, le téréphtalate de diméthyle, l'isosphalate de diméthyle peuvent être également ajoutés en des quantités variant généralement d'environ 0,5 à 5 % en poids des agents anti-brillants, anti-désquamants et des agents anti-pourriture peuvent être également ajoutés en des quantités variant généralement de 0,5 à 5 % en poids. Des compositions moussables de résole phénolique préférées contiennent environ 3 % poids d'urée et 3 % en poids de plastifiants. L'urée et le plastifiant sont de préférence prémélangés avec le résole phénolique avant qu'il soit ajouté aux autres constituants de la composition de résole phénolique moussable.

Les valeurs des différentes propriétés des résoles phénoliques et de la mousse phénolique produite à partir de ceux-ci, sauf indications contraires, ont été déterminés par les méthodes suivantes.



La viscosité qualifiée dans le mémoire descriptif de viscosité de bulle a été déterminée à 25 °C à l'aide d'un tube de viscosité à bulle Gardner-Holdt selon la norme américaine ASTM D 15-76 et est exprimée en secondes, secondes de bulle ou viscosité de bulle.

La viscosité rapportée en centipoises (cps) a été déterminée en utilisant le viscosimètre Brookfield modèle RVF. Les mesures ont été faites lorsque le résôle était à 25 °C et l'aiguille a été choisie pour donner une lecture à proximité du milieu de l'échelle à 20 tours/minute. L'aiguille n° 5 a été utilisée pour la plupart des mesures (normes américaines ASTM D 2196).

Le pH du résôle a été mesuré en utilisant le pH-mètre Fisher Accumet, modèle 610 A. La sonde de pH a été normalisée à des pH standards à 4,0, 7,0 et 10,0 avant chaque usage (normes américaines ASTM E-70).

La teneur de phénol dans le résôle a été mesurée en utilisant une détermination spectrophométrique infrarouge. La détermination infrarouge a été effectuée en utilisant un spectrophotomètre infrarouge à enregistrement avec des éléments optiques en chlorure de sodium (Perkin Elmer modèle N° 21), des cellules d'absorption liquide scellées et des fenêtres de chlorure de sodium de 0,1 mm. La méthode consiste à mesurer l'absorbance infrarouge d'une solution de résôle phénolique dans l'acétone à 14,40 microns. La teneur en phénol de l'échantillon de résôle a été déterminée par comparaison de l'absorbance d'un échantillon à l'absorbance de solution standardisée de teneur en phénol connues mesurées dans des conditions identiques. Cette méthode est reproductible jusqu'à + 0,14 % de phénol.

La teneur en formaldéhyde libre du résôle phénolique a été déterminé par la méthode au chlorhydrate d'hydroxylamine. La méthode générale comporte la dissolution d'échantillon de résôle dans le méthanol, le réglage du pH jusqu'au point terminal bromophénol bleu et l'addition d'un excès de chlorhydrate d'hydroxylamine. La réaction libre de l'acide chlorhydrique qui a été ti-

tré avec de l'hydroxyde de sodium standard jusqu'au même point final de bromophénol bleu.

D'abord, un échantillon de résole est pesé jusqu'au 0,1 mg près (généralement échantillon de 1 à 3 mg), introduit dans un bécher de 150 ml contenant 10 ml de méthanol. Le mélange est agité jusqu'à ce que le résole soit complètement dissous. Le poids de l'échantillon de résole utilisé est tel qu'il reste plus de 1/3 du chlorhydrate d'hydroxylamine après que la réaction est terminée. Après dissolution du résole dans le méthanol, 10 ml d'eau distillée et 10 gouttes d'indicateur bromophénol bleu sont ajoutés. Le pH de la solution d'échantillon est réglé en ajoutant de l'hydroxyde de sodium 0,5 N ou de l'acide sulfurique 0,5 N goutte à goutte jusqu'à ce que l'indicateur devienne bleu. Ensuite, 25 ml d'une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine (pureté ACS) est ajouté à la pipette dans le bécher et on permet à la réaction de se produire à la température ordinaire pendant 15 minutes. Ensuite la solution est rapidement titrée par une solution d'hydroxyde de sodium 0,5 N jusqu'à la couleur bleue à laquelle la solution d'échantillon a été précédemment amenée. La solution d'échantillon est agitée magnétiquement au cours de la titration et l'intensité de cette agitation est très importante à mesure qu'on approche du point final. Simultanément à ce qui précède, la même procédure est utilisée pour un échantillon à blanc en utilisant tous les constituants à l'exception de l'échantillon de résole. Le formaldéhyde libre dans l'échantillon est ensuite calculé comme suit :

$$\% \text{ formaldéhyde libre} = \frac{(V_1 - V_2) \times N \times 3,001}{W}$$

où

V_1 = le volume de solution d'hydroxyde de sodium 0,5 N utilisée pour la titration de l'échantillon, exprimée en ml ;

V_2 = le volume de solution d'hydroxyde de sodium 0,5 N utilisée pour la titration du blanc

exprimée en ml;

N = la normalité de la solution d'hydroxyde de sodium;

W = le poids de l'échantillon de résole exprimé en grammes ;

3,001 = le facteur constant pour convertir le poids équivalent grammes de formaldéhyde en pourcentage.

Pour des informations complémentaires au sujet de cette technique voir Kline, G.M., "Analytical Chemistry of Polymers", High Polymers, Vol. II Partie 1, Interscience Publishers, Inc. (1959).

La teneur en eau des résoles a été mesurée suivant la méthode de Karl Fischer, modifiée pour déterminer le point final de la titration de manière électrométrique. L'instrument était un Automatic Karl Fischer Titrator, Aquatest II produit par Photovolt Corp. et l'appareillage a été assemblé, rempli et connecté électriquement suivant les instructions du fabricant. Un échantillon approprié du résole comme suggéré dans le tableau qui suit a été pesé dans un flacon volumétrique propre et sec. De 20 à 50 ml de pyridine ou de méthanol sec sont ajoutés au flacon, le flacon est bouché et la solution est agitée convenablement jusqu'à ce que l'échantillon de résole soit complètement dissous. La solution est diluée jusqu'au volume par de la pyridine ou du méthanol sec, le flacon est bouché avec un bouchon en caoutchouc du type manchon et le flacon est agité pour mélanger la solution.

Tableau de la dimension d'échantillon estimée.

<u>Poids de résole (g)</u>	<u>Solution d'échantillon finale (ml)</u>	<u>Eau supposée (% en pds)</u>
3 - 4	50	0,3 - 5
2 - 3	100	5 - 15
1 - 2	100	15 - 25
1	100	25

En utilisant une seringue convenable sèche et une aiguille sèches convenables, 1 ou 2 ml d'échantillon devant être testés sont prélevés par la seringue et reje-

tés dans l'évier. Ce rinçage est répété plusieurs fois. Ensuite l'échantillon est prélevé dans la seringue jusqu'à ce que le volume soit légèrement en-dessous de la marque de calibrage souhaitée et ensuite on règle jusqu'à la marque souhaitée. L'aiguille de la seringue est frottée jusqu'à ce qu'il soit en-dessous de la surface de la solution de titrage. L'échantillon est ensuite injecté dans la solution de titration et la seringue est rapidement retirée. La titration automatique est mise en route et les résultats sont enregistrés lorsque la titration est complète. De la même manière que décrite ci-dessus, la teneur en eau d'un échantillon à blanc est déterminée. Le pourcentage pondéral en eau est calculé comme suit :

$$\text{pourcentage pondéral (\% pds)} = \frac{(C_1 - C_2) \frac{V_2}{V_1}}{W \times 10.000}$$

où

C_1 = le chiffre lu indiquant le poids total en μg d'eau dans l'échantillon analysé.

C_2 = le chiffre lu indiquant le poids total en μg d'eau dans l'essai à blanc.

V_2 = volume auquel l'échantillon dissous a été dilué en ml.

V_1 = volume de l'échantillon titré en ml.

W = le poids de l'échantillon de résôle en g.

Pour des informations complémentaires au sujet de cette technique voir Mitchell, J. Sr. et Smith D.M., "Aquametry", Chemical Analysis Series, Vol. 5, Interscience Publishers Inc. (1948).

Le poids moléculaire moyen en poids, le poids moléculaire moyen en nombre et la dispersivité du résôle ont été déterminés par chromatographie de perméation de gel (GPC). L'instrument était le chromatographe de perméation de gel de Waters Associates Inc. comportant cinq colonnes disposées en série (chaque colonne de 1 pied =

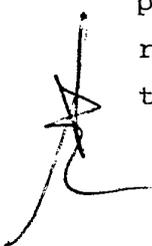
0,91 m) de longueur, avec une garniture de Styragel. La dimension des pores de Styragel était comme suit dans l'ordre indiqué : 1 colonne de 1000Å, 2 colonnes de 500Å, 2 colonnes de 100Å. La détection était un indice de réfraction différentiel (Waters Differential Refractomètre R401). Le système fonctionne avec le tétrahydrofurane (THF) comme solvant et à une vitesse d'écoulement de 2 ml/minute. L'échantillon de résôle pesant environ 220 250 mg a été dissous dans 25 ml de THF. Pour éviter des variations provenant de l'évaporation du solvant, les solutions ont été transférées avec une exposition minimale à l'air et ont été pesées dans des flacons bouchés. Le GPC a été calibré en utilisant du polystyrène monodispersé constituant un polymère standard servant de comparaison pour la mesure de résôle. Le calibrage a été effectué à la température ordinaire en utilisant THF comme solvant pour le polystyrène. Les résultats de la mesure GPC ont été enregistrés et transformés sur un processeur de données à enregistrement provenant de Waters Associates (730 Data Module) qui effectue tous les calculs et imprime les résultats finals de l'analyse. Pour des informations complémentaires sur le fonctionnement on se réfèrera à la littérature de Waters. Voir aussi Waters Publication N° 82475 portant le titre, "GPC, Data Reduction & THE 730-150 C Combination" et Waters Technical Brief N° 102, "HPLC Column Performance Rating".

Des échantillons de noyau sans peau ont été utilisés pour mesurer les facteurs k selon la norme américaine ASTM C 518 Revised.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention. Les parties et les pourcentages sont exprimés en poids, sauf indications contraires.

Exemple 1.

Un résôle phénol-formaldéhyde présentant un rapport molaire de formaldéhyde au phénol de 2:1 selon la présente invention a été préparé au laboratoire dans un réacteur de 4 litres équipé d'un condenseur à reflux, un thermocouple pour déterminer la température en °C, une



ampoule à robinet et un agitateur à air avec une hélice à double pales et des moyens de chauffage (manteau) et de refroidissement (bain de glace) du réacteur. Initialement, 1434 g de phénol à 90 % (13,73 moles) sont pesés et introduits dans le réacteur. Ensuite 1207 g de paraformaldéhyde en paillettes à 91 % (36,61 moles) sont pesés et ajoutés au réacteur. Ce mélange phénol-formaldéhyde est agité tout en chauffant à 78 °C. Dans la même période, une solution de KOH aqueuse à 45 % a été préparée. Ensuite 35,53 g de la solution de KOH à 45 % (0,285 moles) est ajoutée à 478,4 g de phénol à 90 % (4,58 moles) et mélangée convenablement. Ce mélange KOH-phénol a été ensuite introduit par l'ampoule à robinet. Lorsque la température de réaction atteint 78 °C, la solution de KOH-phénol est ajoutée par addition goutte-à-goutte en 150 minutes. Pendant l'addition, la température est maintenue dans une plage de 78 à 80 °C en chauffant et/ou en refroidissant le réacteur. Dans les étapes initiales de l'addition, il a été quelquefois nécessaire d'occasionnellement refroidir le réacteur pour réguler la réaction exothermique. Egalement dans les étapes initiales, un gel léger se développe qui disparaît lors de l'addition ultérieure. La température a été surveillée avec attention lorsque le gel est présent, du fait que le transfert thermique dans le gel est quelque peu ralenti.

Lorsque tout le mélange KOH-phénol a été ajouté, le mélange réactionnel a été chauffé à 85-88 °C et maintenu à cette température. Les viscosités de bulle ont été déterminés à 25 °C dans un tube de viscosité à bulle Gardner-Holdt (ASTM D-1545-76) sur des échantillons du mélange réactionnel prélevés chaque 30 minutes après que la température ait atteint 85-88 °C. Lorsqu'une viscosité de bulle de 15 secondes a été obtenue, le mélange réactionnel a été refroidi progressivement (15 minutes) à une température d'environ 68-70 °C. Lorsque cette température est atteinte et maintenue, les viscosités de bulle ont été effectuées à nouveau chaque 30 minutes jusqu'à ce que une bulle d'environ 30 secondes soit obtenue



Les viscosités de bulle sont ensuite déterminées chaque 15 minutes jusqu'à ce qu'une viscosité de bulle d'environ 60 secondes soit observée. A la viscosité de bulle de 60 secondes, 14,57 g d'une solution d'acide formique à 90 % (0,285 moles) sont ajoutés au réacteur et le mélange réactionnel est refroidi à 55 °C. Lorsque la température du réacteur atteint 55 °C, 190 g Morflex 1129 (isophthalate de diméthyle) est ajouté et on permet la dissolution. Le mélange réactionnel est ensuite transféré dans un réservoir de stockage et a été stocké dans le réfrigérateur jusqu'au moment de l'utilisation. Le résôle obtenu présente une viscosité Brookfield de 6.600 cps à 25 °C. Le résôle contient 1,9 % de phénol libre, 3,6 % de formaldéhyde libre et 17,3 % d'eau. Le poids moléculaire moyen en poids était de 981, le poids moléculaire moyen en nombre était de 507 et la dispersivité était de 1,93.

Exemple 2.

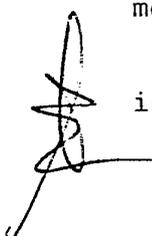
Un résôle phénol-formaldéhyde a été préparé à l'échelle industrielle dans un réacteur de 4.550 litres (1.000 gallons) équipé d'un condenseur à reflux, d'un thermocouple pour déterminer la température en °C, de moyens pour ajouter des réactifs chimiques de manière précise, de moyens pour agiter le mélange et de moyens pour chauffer et refroidir le mélange réactionnel.

Initialement, 1.726 kg de phénol à 90 % (16.542,3 moles g) sont introduits dans le réacteur. Ensuite 1452 kg de paraformaldéhyde en paillettes à 91 % (44.111,78 moles g) sont ajoutés au réacteur en agitant.

Ce mélange phénol-formaldéhyde est agité tout en chauffant à 78 °C et maintenu à cette température pendant environ 2 heures.

Pendant ce temps, dans un réservoir de mélange, une solution de KOH et de phénol sont préparées en mélangeant soigneusement 575 kg de phénol à 90 % (5514,14 moles g) et 42,83 kg d'une solution de KOH à 45 % (343,92 moles g).

Après deux heures, la température de réaction initiale étant de 78 °C, la solution de KOH-phénol est



ajoutée au réacteur à raison de 4 à 6,14 l par minute pendant une durée de 2 à 2 ½ heures. Pendant l'addition, la température dans le réacteur est maintenue dans une plage de 78-80 °C en chauffant et/ou en refroidissant le réacteur ou en arrêtant temporairement l'addition de phénol-KOH.

Lorsque tout le mélange phénol-KOH a été ajouté, le mélange réactionnel a été chauffé à 85-88 °C et maintenu à cette température. Des viscosités de bulle ont été déterminées à 25 °C dans un tube de viscosité à bulle Gardner-Holdt (ASTM D-1545-76) sur des échantillons du mélange réactionnel prélevés chaque 30 minutes après que la température ait atteint 85-88 °C. Lorsqu'une viscosité de bulle de 15 secondes a été obtenue, le mélange réactionnel a été refroidi progressivement à une température d'environ 68-70 °C. Lorsque cette température est atteinte et maintenue, les viscosités de bulle ont été effectuées à nouveau chaque 15 minutes jusqu'à ce que une bulle d'environ 30 secondes soit obtenue. Les viscosités de bulle sont ensuite déterminées chaque 15 minutes jusqu'à ce qu'une bulle d'environ 60 secondes soit observée.

A la viscosité de bulle de 60 secondes, 17,56 kg d'une solution d'acide formique à 90 % (343,90 moles g) sont ajoutés au réacteur et le mélange réactionnel est refroidi à 55 °C. Lorsque la température du réacteur atteint 55 °C, 106,59 kg de Morflex 1129 (isophtalate de diméthyle) sont ajoutés et on permet la dissolution. Le mélange réactionnel est ensuite transféré dans un réservoir de stockage et maintenu à froid jusqu'au moment de l'utilisation. Le résôle obtenu présente une viscosité Brookfield de 7.400 à 25 °C. Le résôle contient 3,2 % de phénol libre, 3,5 % de formaldéhyde libre et 14,6 % d'eau. Le résôle présente un poids moléculaire moyen en poids était de 1.222, un poids moléculaire moyen en nombre de 550 et une dispersivité de 2,22.

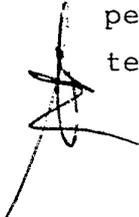
Exemple 3.

Un résôle phéno-formaldéhyde a été préparé au laboratoire en utilisant le procédé préféré dans un réac-

teur de 4 litres équipé d'un condenseur à reflux, un thermocouple pour déterminer la température en °C, une ampoule à robinet et un agitateur à air avec une hélice à double pales et des moyens de chauffage (manteau) et de refroidissement (bain de glace) du réacteur.

Initialement, 2.550 g de phénol à 90 % (24,4 moles) sont pesés et ajoutés au réacteur. Ensuite 45,6 g d'une solution de KOH à 45 % (0,366 moles) est pesé et ajouté au réacteur. Ce mélange phénolcatalyseur est agité tout en chauffant à 78 ° C. En même temps, 1.610 g de paillettes de formaldéhyde à 91 % (48,8 moles) sont pesés. Lorsque la température du réacteur atteint 78 °C, 1/10 des paillettes de paraformaldéhyde (161,0 g) sont ajoutés au réacteur. Cette addition incrémentielle de paraformaldéhyde est effectuée en un total de 10 additions essentiellement égales espacées à des intervalles de 10 minutes. Pendant la durée de l'addition, la température est maintenue à environ 78-82 °C.

Après que tout le paraformaldéhyde ait été ajouté, le mélange réactionnel est chauffé à 85-88° C et maintenu à cette température. Les viscosités de bulle ont été déterminées à 25 °C dans un tube de viscosité à bulle Gardner-Holdt (ASTM D-1545-76) sur des échantillons du mélange réactionnel prélevés chaque 30 minutes après que la température ait atteint 85-88 °C. Lorsqu'une viscosité de bulle de 15 secondes a été obtenue, le mélange réactionnel a été refroidi progressivement (≈15 minutes) à une température d'environ 78 °C. Lorsque cette température est atteinte, les viscosités de bulle sont à nouveau effectuées toutes les minutes jusqu'à ce qu'une bulle d'environ 60 secondes soit obtenue. A une viscosité de bulle de 60 secondes, 18,7 g d'une solution d'une solution d'acide formique à 90 % (0,366 moles) est ajoutée au réacteur et le mélange réactionnel est refroidi à 65 °C. Lorsque le mélange réactionnel atteint 65 °C, 191 g de Morflex 1129 (isophtalate de diméthyle) est ajouté et on permet la dissolution. Le mélange réactionnel est ensuite transféré dans un réservoir de stockage et a été sto-



cké dans le réfrigérateur jusqu'au moment de l'utilisation. Le résole obtenu présente une viscosité Brookfield de 6000 cps à 25 °C. Le résole contient 2,3 % de phénol libre, 3,4 % de formaldéhyde libre et 17,5 % d'eau. Le poids moléculaire moyen en nombre était de 448 et la dispersivité de 2,01.

Exemple 4.

Un résole phénol-formaldéhyde a été préparé à l'échelle industrielle en utilisant un procédé préféré dans un réacteur de 27.300 L (6.000 gallons) équipé d'un condenseur à reflux, d'un thermocouple pour la lecture de température en °C, de moyens pour ajouter des réactifs chimiques de manière précise, de moyens pour agiter le mélange et de moyens pour chauffer et refroidir le mélange réactionnel.

Initialement, 13.755 kg de phénol à 90 % (131.700,8 moles g) sont introduits dans le réacteur. Ensuite, 256 kg d'une solution de KOH à 45 % (2055,8 moles g) sont ajoutés dans le réacteur en agitant. Le mélange est agité tout en étant chauffé à 78 °C.

Simultanément, 8701 kg de paillettes de paraformaldéhyde à 91 % (263.942,7 moles g) sont pesés. Lorsque la température du réacteur atteint 78 °C, les paillettes de paraformaldéhyde sont ajoutés de manière dosée dans le réacteur à une vitesse essentiellement égale en une durée de 3 heures. Au cours de la période d'addition, la température dans le réacteur est maintenue à 78-82 °C.

Lorsque tout le paraformaldéhyde a été ajouté, le mélange réactionnel est chauffé à 85-88 °C et maintenu à cette température. Des viscosités de bulle sont effectuées à une température de 25 °C dans un tube de viscosité à bulle Gardner-Holdt (ASTM D-1546-76) sur des échantillons du mélange réactionnel prélevés chaque 30 minutes après que la température ait atteint 85-88 °C. Lorsqu'une viscosité de bulle de 15 secondes a été obtenue, le mélange est refroidi à une température d'environ 78 °C.

Lorsque cette température est atteinte et maintenue, des viscosités de bulle sont à nouveau effectuées toutes les

15 minutes jusqu'à ce qu'une bulle d'environ 45 secondes soit décellée. Ensuite, la température est abaissée à 68-70 °C et les viscosités de bulle sont déterminées toutes les 15 minutes jusqu'à ce qu'une bulle d'environ 60 secondes soit obtenue. A une viscosité de bulle de 60 secondes, 94,8 kg d'une solution d'acide formique à 90 % (1854,8 moles g) est ajoutée au réacteur et le mélange réactionnel est refroidi à 55 °C. En refroidissant le mélange réactionnel à 55 °C, 959 kg de Morflex 1129 sont ajoutés et on permet la dissolution. Le mélange réactionnel est ensuite transféré dans un réservoir de stockage et maintenu à froid jusqu'à son utilisation. Le résôle obtenu présente une viscosité Brookfield de 8700 à 25 °C. Le résôle contient 3,7 % de phénol libre, 2,92 % de formaldéhyde libre et 15,6 % d'eau. Le résôle présente un poids moléculaire moyen en poids de 1480, un poids moléculaire moyen en nombre de 582 et une dispersivité de 2,55.

Exemple 5.

Une mousse phénolique a été préparée au laboratoire en utilisant un moule de laboratoire comme illustré dans les figures 1A et 1B. Ce moule est fait de barres d'aluminium d'une épaisseur de $\frac{1}{2}$ " (1,27 cm) pour les parois et de plaques d'aluminium d'épaisseur $\frac{1}{4}$ " (0,63 cm) pour le couvercle et le fond et présentent les dimensions intérieures de 23,81 cm x 33,02 cm x 5,08 cm. Les dimensions du moule peuvent être modifiées, par exemple en remplaçant des barres de 1,5" ou de 3" pour les parois de 2".

Le moule a été revêtu par un agent de démoulage et préchauffé dans un four à 65 °C. Une pièce de carton ondulé sèche d'environ 23,83 cm a été séchée dans un four à 65 °C pendant 10-15 minutes. Tandis que le moule et le carton sont dans le four, une composition moussable de résine phénolique a été préparée comme suit. Initialement, 10 parties (33,2 g) d'un mélange 50/50 en poids de Fréon 11/Fréon 113 (trichloromonofluorométhane/1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane) constituant l'agent

fluorocarboné a été prémélangé dans un mélangeur à air à grande vitesse (3000 trs/min) avec une partie (3,3g) de tensioactif silicone (Union Carbide L-7003). Ce mélange d'agent moussant fluorocarboné a été mis dans un bain de glace et refroidi à une température de 10 à 20 °C. Ensuite 76,6 parties (250,3 g) du résole phénolique aqueux ont été préparés comme dans l'exemple 1 en mélangeant avec un mélangeur à air à haute vitesse avec 2,4 parties (8,0 g) de tensioactif silicone L-7003. Le prémélange d'agent gonflant fluorocarboné et de tensioactif sont ensuite mélangés avec le prémélange de résole phénolique et de tensioactif. Ce mélange de résole phénolique, d'agent gonflant et de tensioactif est refroidi au bain de glace à une température de 10-13 °C. Ensuite, 10 parties (33,2 g) d'un mélange d'acide toluène-sulfonique et d'acide xylène-sulfonique anhydre (ULTRA-TX acid produit par WITCO Chemical) est pesé dans une seringue et refroidi à 4-7 °C. Le carton et le moule sont retirés du four. Le catalyseur d'acide aryl-sulfonique anhydre est ensuite ajouté au mélange de résole phénolique, d'agent moussant et de tensioactif à vitesse élevée pendant 10 à 15 secondes. Ensuite, 210 g de la composition moussable de résole phénolique finale est immédiatement versée sur le carton en forme S comme représenté dans la figure 1B. Le carton est plié sur le sommet du mélange réactionnel et introduit immédiatement dans le moule. Le moule est fermé et toutes les attaches sont mises en place et serrées. Le moule avec la composition moussable est placé dans un four à 66 °C pendant 4 minutes. Après l'avoir retirée du four, la mousse est retirée du moule et pesée. On laisse reposer la mousse pendant 24 heures avant de couper des échantillons pour l'évaluation des propriétés de la mousse.

La mousse vulcanisée contient 100 % de cellules fermées déterminées par une mesure utilisant le pycnomètre à air selon la norme ASTM D-2856-70 et présente une densité d'environ 52 kg/m^3 (3,25 livres/pied cubique). La mousse présente un facteur initial k de 0,135 avant

l'équilibre. Le SEM de cette mousse est représenté à la figure 6. Ce SEM indique que les parois cellulaires de ruptures, perforations et fissures et que les parois cellulaires sont épaisses.

Les facteurs k de la mousse au cours du vieillissement sont repris dans le tableau I et illustrent également que la mousse phénolique a emprisonné l'agent moussant et maintiennent cet agent moussant au cours du temps. Par conséquent, les parois cellulaires sont épaisses et essentiellement exemptes de ruptures, perforations et fissures.

TABLEAU I

<u>Période de vieillissement</u>	<u>Facteur k</u>
10 jours	0,123
30 jours	0,122
90 jours	0,113
120 jours	0,113
280 jours	0,118

Exemple 6.

Une alimentation de résole phénolique a été préparée en mélangeant 74,6 parties de résole phénolique comme dans l'exemple 2 avec 2,4 % de tensioactif L-7003 silicone.

Un catalyseur d'acide toluène-sulfonique/acide xylène-sulfonique anhydre (catalyseur ULTRA-TX produit par WITCO Chemical) a été utilisé.

La composition d'alimentation de résole phénolique, de catalyseur et d'agent gonflant fluorocarboné contient 6 parties de 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane, 6 parties de trichloromonofluorométhane et 1 partie de L-7003 silicone comme agent tensioactif a été alimentée séparément et mélangée dans un dispositif de distribution dans une machine de moussage phénolique comme représentée schématiquement dans la figure 2.

La composition d'alimentation du résole phénolique et la composition d'alimentation de catalyseur et d'agent gonflant sont maintenus à des températures dans des plages de respectivement 9,4 °C à 12,3 °C, 0,5 °C à

2,8 °C et - 3 °C à 1,1 °C avant le mélange dans le dispositif de distribution.

La composition moussable est appliquée à une température d'environ 30 °C en continu pendant 6 heures sur une feuille de couverture inférieure de carton recouvert d'aluminium déplacée sur un transporteur inférieur. La face de couverture supérieure du même matériau et les papiers latéraux de papier kraft revêtu de polyéthylène sont alimentés dans la machine juste en avant de la cavité de vulcanisation comme illustré dans les figures 2 et 3.

La quantité relative d'alimentation de résole, de catalyseur et d'alimentation d'agent gonflant dans la composition moussable a été déterminée 8 fois pendant la totalité de 8 heures comme indiqué dans le tableau qui suit :

TABLEAU II

N° du prélèvement	Temps total écoulé	Alimentation résole en parties	Catalyseur en parties	Alimentation agent gonflant en parties
1	15 min	76	12,8	11,2
2	45 min	76	13,0	11,0
3	61 min	76	13,0	11,0
4	101 min	76	13,8	10,2
5	170 min	76	13,6	10,4
6	255 min	76	13,8	10,2
7	315 min	76	13,8	10,2
8	360 min	76	13,8	10,2

La composition moussable a été appliquée sur le matériau de couverture inférieure et la vitesse du convoyeur a été réglée de manière que lorsque la mousse a subi une expansion pour remplir pratiquement la cavité de vulcanisation, une expansion complémentaire est empêchée et une pression étant produite dans la cavité de vulcanisation.

Des échantillons de mousse du produit sont prélevés chaque heure. Les facteurs initiaux k, les facteurs

k après vieillissement et les densités de noyau des échantillons de mousse sont représentés dans le tableau III. La figure 7 est une photomicrographie électronique de balayage de la mousse phénolique préparée selon cet exemple. Le SEM indique clairement que les parois cellulaires sont essentiellement exemptes de ruptures, perforations ou fissures et ceci est également indiqué par les valeurs du Tableau Iii

TABLEAU III

Echan- tillon N°	"k" initial	"k" après 45 jours	Densité de noyau	
			pcf	kg/m ³
1	0,161	0,118	2,642	42,27
2	0,158	0,114	2,593	41,48
3	0,164	0,115	2,814	45,02
4	0,160	0,114	2,62	41,92
5	0,171	0,115	2,87	45,92
6	0,168	0,121	2,76	44,16

L'échantillon n° 1 a été testé après une période d'un an et il est apparu qu'il présente toujours un facteur k de 0,118.

Exemple 7.

Une mousse phénolique a été préparée à l'échelle du laboratoire dans une boîte d'une dimension d'environ $\frac{1}{2}$ litre (1 pint) comme suit.

D'abord 10 parties (33,2 g) d'un mélange 50/50 en poids de Fréon 11/Fréon 113 (trichloromonofluorométhane/1,2,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane) constituant l'agent moussant fluorocarboné a été prémélangé dans un mélangeur à air à grande vitesse (3000 tours/minute) avec une partie (3,3 g) d'un tensioactif silicone (Union Carbide L-7003). Ce mélange d'agent gonflant fluorocarboné a été mis dans un bain de glace et refroidi à une température de 10-13 °C. Ensuite 221 g de résole phénolique préparé comme dans l'exemple 1 sont mélangés à un mélangeur à air à grande vitesse avec 2,4 parties (8,0 g) de tensioactif silicone L-7003 dans la boîte. Le prémélan-

ge agent gonflant fluorocarboné/agent tensioactif a été mélangé avec le prémélange résole phénolique/tensioactif. Ce mélange de résole phénolique, agent gonflant et tensioactif a été refroidi au bain de glace à une température de 10-13 °C. Ensuite, 66 g du mélange catalytique d'acide phénol-sulfonique et d'acide méthane-sulfonique dans un rapport pondéral de 5/3 contenant 23 % en poids d'eau a été pesé dans un bécher et refroidi à 4-6 °C. Le catalyseur acide a été mélangé dans la boîte avec le résole phénolique, l'agent gonflant et le mélange de tensioactif à grande vitesse pendant 10 à 15 secondes. La boîte avec la composition moussable a été placée dans un four à 65 °C pendant 4 minutes. Après avoir été retirée du four, on laisse reposer la mousse pendant 24 heures, avant de découper des échantillons pour l'évaluation des propriétés des mousses. La mousse de cet exemple est représentée à la figure 8.

Le SEM indique clairement que les parois cellulaires contiennent de nombreuses perforations. De plus, le SEM indique clairement la nécessité de préparer la mousse phénolique dans un moule essentiellement clos capable de résister à la pression exercée par la composition de mousse du fait que la plupart des parois cellulaires de la mousse sont rompues. Le facteur k initial de la mousse était d'environ 0,22 ce qui indique que les parois cellulaires sont rompues et/ou contiennent des perforations du fait qu'aucun agent fluorocarboné n'a été retenu dans la mousse.

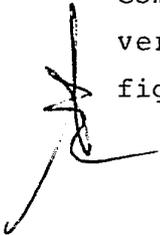
Exemple 8.

Une mousse phénolique a été préparée au laboratoire en utilisant le moule illustré dans les figures 1A et 1B. Ce moule a été fait à l'aide de barres d'aluminium d'une épaisseur de $\frac{1}{2}$ " pour les parois et de plaques d'aluminium d'une épaisseur de $\frac{1}{4}$ " pour le couvercle et le fond et présente les dimensions internes mentionnées à l'exemple 5.

Le résole phénolique utilisé dans cet exemple est un résole phénolique vendu dans le commerce par

GEORGIA PACIFIC sous la référence GP-X-2014/945. Ce réséole tel que livré contient 7 % d'eau. Une quantité supplémentaire de 5 % d'eau a été ajoutée pour donner un réséole contenant 12 % en poids d'eau. Cette résine a un poids moléculaire en poids de 874, un poids moléculaire en nombre de 398,5 et une dispersivité de 1,69.

Le moule a été revêtu d'un agent de démoulage et préchauffé dans un four à 65 °C. Une pièce de carton ondulé sèche de 23,81 cm x 71,12 cm a été chauffée dans un four à 65 °C pendant 10 à 15 minutes. Tandis que le moule et le carton sont dans le four, une composition moussable de résine phénolique a été préparée comme suit. D'abord, 10 parties (33,2 g) d'un mélange 50/50 en poids de Fréon 11/Fréon 113 (trichloromonofluorométhane/1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoro-éthane) constituant l'agent gonflant fluorocarboné a été prémélangé avec un mélangeur à air à grande vitesse (3000 tours/minute) avec 1 partie (3,3 g) de tensioactif silicone (Union Carbide L-7004). Ce mélange d'agent gonflant fluorocarboné a été mis dans un bain de glace et refroidi à environ 10-20 °C. Ensuite 76,6 parties (254,3 g) du réséole phénolique aqueux a été mélangé à l'aide d'un mélangeur à air à grande vitesse avec 2,4 parties (8,0 g) de tensioactif silicone L-7003. Le prémélange agent gonflant fluorocarboné/tensioactif a été mélangé avec le prémélange réséole phénolique/tensioactif. Ce mélange de réséole phénolique, d'agent gonflant et de tensioactif a été refroidi dans un bain à une température de 10-13 °C. Ensuite 10 parties du mélange d'acide toluène-sulfonique/acide xylène-sulfonique (ULTRA-TX produit par WITCO Chemical) sont pesés dans une seringue et refroidis à 4-6 °C. Le carton et le moule sont retirés du four. Le catalyseur d'acide aryl-sulfonique anhydre est ensuite mélangé avec le mélange de réséole phénolique, d'agent gonflant et de tensioactif à une vitesse élevée pendant 10 à 15 secondes. Ensuite 210 g de la composition moussable de réséole phénolique finale ont été versés sur le carton en forme de S comme représenté à la figure 1B. Le carton est plié sur le sommet du mélange



moussable et introduit immédiatement dans le moule. Le moule a été fermé et toutes les attaches ont été mises en place et serrées. Le moule avec la composition moussable est placé dans un four à 65 °C pendant 4 minutes. Après avoir été retirée du four, la mousse est extraite du moule et pesée. On laisse reposer la mousse pendant 24 heures avant de découper des échantillons pour évaluer les propriétés de mousse.

La mousse présente un facteur k de 0,22. Le SEM de cette mousse phénolique est représenté à la figure 9. Le SEM indique clairement que les parois cellulaires sont exemptes de perforations. Cependant, le SEM indique aussi que de nombreuses parois cellulaires sont rompues ou sont très fines avec des fissurations. Cet exemple met en évidence l'intérêt d'utiliser les résines préférées ayant des poids moléculaires élevés et illustre aussi que les perforations dans les parois cellulaires peuvent être éliminées même avec des résines phénoliques avec des poids moléculaires bas.

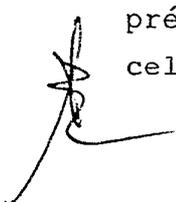
Exemple 9.

Une mousse phénolique a été préparée au laboratoire en utilisant un moule de laboratoire comme illustré dans les figures 1A et 1B. Le moule est fait de barres d'aluminium de $\frac{1}{2}$ " d'épaisseur pour les côtés et de plaques d'aluminium d'une épaisseur de $\frac{1}{4}$ " pour le couvercle et le fond et présente les dimensions intérieures de l'exemple 5.

Le moule reçoit un revêtement d'agent de démoulage et est préchauffé dans un four à 65 °C. Une pièce de carton ondulé sèche de la dimension indiquée dans l'exemple 5 est séchée dans un four à 65 °C pendant environ 10 à 15 minutes. Tandis que le moule et le carton sont dans le four, une composition moussable de résine a été préparée comme suit. D'abord, 10 parties (33,2 g) d'un mélange 50/50 en poids de Fréon 11/Fréon 113 (trichloromonofluorométane/1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoro-éthane) comme agent moussant fluorocarboné a été prémélangée dans un mélangeur à air à grande vitesse (3000 tours/minute)

avec une partie (3,3 g) de tensioactif de silicone (Union Carbide L-5340). Ce mélange d'agent gonflant fluorocarboné a été mis dans un bain de glace et refroidi à environ 10-13 °C. Ensuite 69,6 parties (231,1 g) de résole phénolique comme préparé dans l'exemple 4 sont mélangées dans un mélangeur à air à grande vitesse avec 2,4 parties (8,0 g) de tensioactif de silicone L-5340 et 3 parties (10 g) d'urée. Le prémélange agent gonflant fluorocarboné/tensioactif est ensuite mélangé avec le prémélange résole/tensioactif. Ce mélange de résole phénolique, agent gonflant et tensioactif est refroidi dans un bain de glace à 10-13 °C. Ensuite 14 parties (46,4 g) d'acide éthylbenzène-sulfonique anhydre à l'état liquide ont été pesées dans une seringue et refroidies à 4-6 °C. Le carton et le moule sont retirés du four. Le catalyseur acide éthylbenzène-sulfonique anhydre est ensuite mélangé avec le mélange de résole phénolique, d'agent gonflant et de tensioactif à grande vitesse pendant 10 à 15 secondes. Ensuite 210 g de la composition moussable de résole phénolique finale ont été immédiatement versés sur le carton en forme de S comme représenté à la figure 1B. Le carton a été plié sur le sommet du mélange moussable et introduit immédiatement dans le moule. Le moule a été fermé et toutes les attaches sont mises en place et serrées. Le moule avec la composition moussable est placé dans un four à 65 °C pendant 4 minutes. Après avoir été retirée du four, la mousse est extraite du moule et pesée. On laisse reposer la mousse pendant 24 heures avant de découper des échantillons pour évaluer les propriétés de la mousse.

La mousse vulcanisée contient 100 % de cellules fermées a été mesuré en utilisant le pycnomètre à air selon la norme ASTM D-2856-70 et présente une densité d'environ 52 kg/m^3 (3,25 livres/pied cubique). Cette mousse présente un facteur k initial de 0,12 et un facteur k après 80 jours de 0,115. Le SEM de cette mousse est représenté à la figure 10. Le SEM indique que les parois cellulaires sont essentiellement exemptes à la fois de

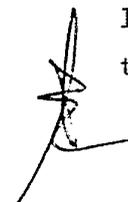


perforations et de ruptures, ce qui est également confirmé par les valeurs du facteur k.

Exemple 10.

Une mousse phénolique a été préparée au laboratoire en utilisant le moule de laboratoire illustré dans les figures 1A et 1B. Le moule est fait de barres d'aluminium de $\frac{1}{2}$ " d'épaisseur pour les côtés et de plaques d'aluminium d'une épaisseur de $\frac{1}{4}$ " pour le couvercle et le fond et présente les dimensions internes de l'exemple 5.

Le moule a reçu un revêtement d'agent de démouillage et a été préchauffé dans un four à 65 °C. Une pièce de carton ondulé sèche de la dimension indiquée dans l'exemple 5 a été chauffée dans un four à 65 °C pendant 10 à 15 minutes. Tandis que le moule et le carton sont dans le four, la composition moussable de résine phénolique a été préparée comme suit. D'abord, 10 parties (33,2 g) d'un mélange 50/50 en poids de Fréon 11/Fréon 113 (trichloromonofluorométhane/1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane) comme agent moussant fluorocarboné a été prémélangée avec un mélangeur à air à grande vitesse (3000 tours/minute) avec une partie (3,3 g) de tensioactif de silicone (Union Carbide L-5340). Ce mélange d'agent gonflant fluorocarboné a été mis dans un bain de glace et refroidi à 10-13 °C. Ensuite 71,6 parties (237,8 g) de résole phénolique comme préparé dans l'exemple 4 sont mélangées avec le mélangeur à air à grande vitesse avec 2,4 parties (8,0 g) de tensioactif de silicone L-5340 et 3 parties (10 g) d'urée. Le prémélange agent gonflant fluorocarboné/tensioactif est ensuite mélangé avec le prémélange résole phénolique/tensioactif. Ce mélange de résole phénolique, d'agent gonflant et de tensioactif a été refroidi dans un bain de glace à 10-13 °C. Ensuite 12 parties (39,8 g) d'acide cumène-sulfonique liquide anhydre ont été pesées dans une seringue et refroidies à 4-6 °C. Le carton et le moule sont retirés du four. Le catalyseur cumène-sulfonique anhydre a été mélangé avec le mélange de résole phénolique, d'agent gonflant et de tensioactif à grande vitesse pendant 10 à 15 secondes.



Ensuite 210 g de la composition moussable de résole phénolique finale ont été immédiatement versés sur le carton en forme de S comme représenté à la figure 1B. Le carton a été plié sur le sommet du mélange moussable et introduit immédiatement dans le moule. Le moule a été fermé et toutes les attaches ont été mises en place et serrées. Le moule avec la composition moussable est placé dans un four à 65 °C pendant 4 minutes. Après avoir été retirée du four, la mousse est extraite du moule et pesée. On laisse reposer la mousse pendant 24 heures avant de découper des échantillons pour évaluer les propriétés de mousse.

La mousse vulcanisée contient 100 % de cellules fermées comme mesuré en utilisant le pycnomètre à air selon la norme ASTM D-2856-70 et présente une densité d'environ 52 kg/m³ (3,25 livres/pied cubique). Cette mousse présente un facteur k initial de 0,156 et un facteur k après 10 jours de 0,145. Le SEM de cette mousse est représenté à la figure 11 et indique que les parois cellulaires sont exemptes de perforations et de ruptures.

Exemple 11.

Une mousse phénolique a été préparée selon la procédure indiquée dans l'exemple 10 à l'exception que l'on a utilisé de l'acide xylène-sulfonique anhydre liquide.

Le SEM de cette mousse est représenté à la figure 12 et indique clairement que les parois cellulaires sont essentiellement exemptes de perforations et de ruptures.

Exemple 12.

Une mousse phénolique a été préparée selon la procédure indiquée dans l'exemple 10 à l'exception que de l'acide diéthylbenzène-sulfonique anhydre a été utilisé.

Le SEM de cette mousse est représenté à la figure 13 et indique clairement que les parois cellulaires sont essentiellement exemptes de perforations et de ruptures. La mousse présente un facteur initial k de 0,144, un facteur k après 90 jours de 0,121 et un facteur k

après 120 jours de 0,125.

Exemple 13.

Une mousse phénolique à été préparée selon la technique indiquée pour l'exemple 10 à l'exception que de l'acide tétraline-sulfonique liquide anhydre à été utilisé.

Le SEM de cette mousse est représenté à la figure 14 et indique clairement que les parois cellulaires sont essentiellement exemptes de perforations.

Exemple 14.

Une mousse phénolique à été préparée suivant la technique indiquée pour l'exemple 10 à l'exception que 70,6 parties (234,6 g) des résines ont été utilisées et que 13 parties (43,1 g) d'un mélange d'acide toluène-sulfonique/xylène-sulfonique anhydre (65/35 % en poids) ont été utilisées.

Le SEM de cette mousse est représenté à la figure 15 et indique clairement que les parois cellulaires sont essentiellement exemptes à la fois de perforations et de ruptures. La mousse présente un facteur initial k de 0,14 et un facteur k de vieillissement selon le tableau suivant:

<u>Durée de vieillissement</u>	<u>Facteur k</u>
10 jours	0,117
30 jours	0,117
60 jours	0,118
90 jours	0,114
150 jours	0,117

Exemple 15.

Une mousse phénolique a été préparée selon la procédure indiquée dans l'exemple 10 à l'exception que 69,6 parties (231,2 g) de résole ont été utilisées et que 14 parties calculées sur une base anhydre (46,4 g) d'un catalyseur et constituées par un mélange d'acide toluène-sulfonique/xylène-sulfonique contenant 10 % en poids d'eau. Le rapport pondéral de l'acide toluène-sulfonique à l'acide xylène-sulfonique était 65/35.

Les SEM de cette mousse sont représentés aux

figures 16 et 17. La figure 16 indique que les parois cellulaires de la mousse contiennent des perforations. L'importance du nombre de perforations est représentée par la figure 17 qui est un agrandissement de 2000 X. La mousse présente un facteur initial k de 0,22. Cet exemple illustre l'effet de l'eau dans le catalyseur. Même le catalyseur préféré n'empêchera pas les perforations et les ruptures lorsque le catalyseur contient cette quantité importante d'eau. Les SEM aussi indiquent comment l'eau dans le catalyseur provoque des ruptures de cellules et des fissures dans les parois cellulaires.

Exemple 16.

Une mousse phénolique a été préparée selon la procédure indiquée dans l'exemple 15 à l'exception qu'un mélange d'acide toluène-sulfonique contenait seulement 5 % en poids d'eau.

Le SEM de cette mousse est représenté à la figure 18. La figure 18 indique que les parois cellulaires sont essentiellement exemptes de perforations. Cependant, les parois cellulaires sont rompues. Par conséquent, le catalyseur préféré réduirait essentiellement les perforations s'il contient seulement 5 % d'eau mais cette eau affecte cependant de manière défavorable la mousse en provoquant une rupture des parois cellulaires. Cette mousse présente un facteur k de 0,22.

Exemple 17.

Une mousse phénolique a été préparée selon la procédure indiquée dans l'exemple 15 à l'exception que le mélange d'acide toluène-sulfonique/xylène-sulfonique contient seulement 2 % en poids d'eau.

Le SEM de cette mousse est représenté à la figure 19 et indique clairement que les parois cellulaires sont non seulement exemptes de perforations mais sont exemptes également de parois cellulaires rompues ou fissurées. Cette mousse présente un facteur initial k de 0,120.

Exemple 18.

Une mousse phénolique a été préparée selon la procédure générale indiquée dans l'exemple 10 à l'excep-

tion que 59,6 parties (197,9 g) du résole sont utilisées et que 24 parties (79,6 g) de catalyseur sont utilisées. Le catalyseur est le monohydrate de l'acide toluène-sulfonique et était à l'état solide.

Le SEM de cette mousse est représenté à la figure 20 et illustre le fait que le monohydrate peut pratiquement éliminer les perforations des parois cellulaires. Cet exemple illustre également le fait que des quantités élevées d'acide sont nécessaires lorsque l'acide sulfonique est à l'état de monohydrate.

Exemple 19.

Une mousse phénolique a été préparée selon la procédure indiquée dans l'exemple 5 à l'exception que 80,6 parties (267,6 g) de résine sont utilisées et que 6 parties (19,9 g) de catalyseur sont utilisées. Le catalyseur était du pentoxyde de phosphore qui est un solide anhydre.

Le SEM de cette mousse à 600 X est représenté à la figure 21 qui indique clairement la présence de parois cellulaires rompues et de larges perforations dans les parois cellulaires. Bien que le pentoxyde de phosphore soit un catalyseur anhydre il n'empêche pas la perforation ou la rupture du fait qu'il ne présente pas la possibilité de modifier la compatibilité du résole avec l'eau. Cette mousse présente un facteur initial k de 0,22.

Exemple 20.

Une mousse phénolique a été préparée selon la procédure indiquée dans l'exemple 5 à l'exception que le catalyseur était de l'acide polyphosphorique anhydre liquide.

Le SEM de cette mousse à 440 X est représenté à la figure 22 qui indique clairement la présence de ruptures et de larges perforations dans les parois cellulaires. Bien que l'acide polyphosphorique soit anhydre, il n'empêche pas les ruptures et perforations dans les parois cellulaires du fait qu'il ne possède pas la possibilité de modifier la compatibilité du résole avec l'eau.

Cette mousse présente un facteur initial k de 0,24.

Exemple 21.

Une mousse phénolique a été préparée suivant la technique indiquée dans l'exemple 5 à l'exception que 73,6 parties (244,4 g) de résoles ont été utilisées et ainsi que 13 parties de catalyseur. Le catalyseur est un mélange de 10 parties d'acide phosphorique anhydre et 3 parties d'acides méthane-sulfonique anhydre.

Le SEM de cette mousse à 600 X est représenté à la figure 23 qui indique clairement la présence de perforations et de ruptures dans les parois cellulaires. Cette mousse présente un facteur initial k de 0,23.

Exemple 22.

Une mousse phénolique a été préparée selon la procédure indiquée dans l'exemple 10 à l'exception que de l'eau supplémentaire a été ajoutée au résole conférant à celui-ci une teneur en eau d'environ 27,5 %. Le catalyseur utilisé est l'acide toluène-sulfonique/xylène-sulfonique anhydre préféré à 65/35.

Le SEM de cette mousse à 1000 X est représenté à la figure 24 et indique qu'il y a des perforations dans les parois cellulaires. Ceci illustre le fait que même le catalyseur préféré n'empêche pas les perforations si des quantités importantes d'eau sont présentes dans les compositions moussables. On pense que ces perforations dans la mousse pourraient être éliminées si la quantité de catalyseur était augmentée à environ 18 à 20 parties ; cependant, cette concentration élevée de catalyseur peut avoir pour résultat que le moussage et la vulcanisation se produisent trop rapidement.

Exemple 23.

Une mousse phénolique a été préparée suivant la technique indiquée dans l'exemple 22 à l'exception que suffisamment d'eau complémentaire a été ajoutée au résole pour que celui-ci contienne 22 % d'eau.

Le SEM de cette mousse est représenté à la figure 25 et indique que les parois cellulaires sont pratiquement exemptes de perforations. Ceci indique que les

catalyseurs préférés sont efficaces même si la composition moussable présente des concentrations élevées en eau. La mousse présente un facteur k initial de 0,22.

Exemple 24.

Une mousse phénolique a été préparée selon la procédure indiquée dans l'exemple 22 à l'exception que l'eau est éliminée sous vide du résole à la température ordinaire jusqu'à ce que le résole contienne 12 % en poids d'eau.

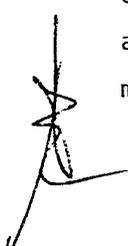
Le SEM de cette mousse est représenté à la figure 26 et indique que les parois cellulaires sont exemptes de perforations et de ruptures. La mousse présente un facteur k initial de 0,142 et un facteur k après 90 jours de 0,144.

Exemple 25.

Un résole phénolique a été préparé au laboratoire selon l'exemple 3 à l'exception que la réaction a été arrêtée et refroidie et que de l'acide formique a été ajouté lorsque la viscosité de bulle était de 10 secondes. Ce résole comporte 14,0 % d'eau, 4,0 % de formaldéhyde et 4,1 % de phénol. Le résole présente un poids moléculaire moyen en poids de 519, un poids moléculaire moyen en nombre de 400,5 et une dispersivité de 1,26.

La mousse a été préparée à partir de ce résole suivant les procédures indiquées pour l'exemple 10 à l'exception que le catalyseur était le mélange préféré 65/35 d'acide toluène-sulfonique/xylène-sulfonique anhydre.

Le SEM de cette mousse est représenté à la figure 27. Le SEM indique que les parois cellulaires sont pratiquement exemptes de perforations. Le SEM indique également que certaines des parois cellulaires sont rompues et que certaines sont fines et fissurées. Ceci indique l'utilité d'utiliser des résoles présentant les caractéristiques de poids moléculaires préférées et indique également que les catalyseurs de la présente invention agissent sur des résoles à poids moléculaire bas. La mousse présente un facteur k initial de 0,22.



Exemple 26.

Un résôle phénolique a été préparé au laboratoire suivant l'exemple 2 à l'exception que la réaction est arrêtée lorsqu'une viscosité de bulle de 80 secondes est atteinte. Ce résôle contient 15,1 % d'eau, 3,1 % de formaldéhyde et 3,2 % de phénol. Le résôle présente un poids moléculaire moyen en poids de 1504, un poids moléculaire moyen en nombre de 591 et une dispersivité de 2,55.

Une mousse a été préparée à partir de ce résôle en utilisant les techniques indiquées dans l'exemple 10 à l'exception que le catalyseur était le mélange préféré 65/35 d'acide toluène-sulfonique/xylène-sulfonique anhydre.

Le SEM de cette mousse est représenté à la figure 28. Le SEM indique que les parois cellulaires sont exemptes de perforations et de ruptures. Cet exemple illustre l'utilité d'employer les résôles préférés. La mousse a un facteur k initial de 0,121.

Exemple 27.

Une mousse phénolique a été préparée suivant la technique de l'exemple 10 à l'exception que le résôle utilisé est un résôle vendu dans le commerce par Bakélite sous la référence PS-275.

Le SEM de cette mousse est représenté à la figure 29 et indique clairement que les parois cellulaires sont exemptes de perforations.

Exemple 28.

Un résôle phénolique a été préparé selon les brevets américains 4.176.106 et 4.176.216. La technique utilisée est celle de la colonne 29, ligne 15 pour le RESOLE N° III. Ce résôle ainsi préparé contient 7,9 % d'eau, 7,3 % de formaldéhyde et 5,6 % de phénol. Le résôle présente un poids moléculaire moyen en poids de 688, un poids moléculaire moyen en nombre de 440 et une dispersivité de 1,56. De l'eau complémentaire a été ajoutée pour que ce résôle contienne 16 % d'eau.

Une mousse a été préparée à l'aide de ce résôle



selon la technique indiquée pour l'exemple 10 à l'exception que le catalyseur est le mélange préféré 65/35 d'acide toluène-sulfonique/xylène-sulfonique.

Le SEM de cette mousse est représenté à la figure 30 et indique que les parois cellulaires sont exemptes de perforations. Le SEM indique également que de nombreuses parois cellulaires sont rompues. Cette rupture se produit malgré le fait que le moussage a été effectué dans un moule clos capable de résister à $1,05 \text{ kg/cm}^2$ de surpression. Ceci indique que la présente invention empêchera les perforations même avec des résoles de poids moléculaire faible et indique également la nécessité d'utiliser les résoles préférés.

Exemple 29.

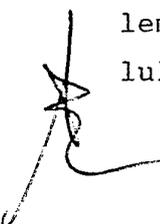
Une mousse phénolique a été préparée selon la procédure indiquée dans l'exemple 15 à l'exception que le catalyseur était de l'acide xylène-sulfonique contenant 10 % en poids d'eau.

Le SEM de cette mousse est représenté à la figure 31. La figure 31 indique que les parois cellulaires de la mousse sont exemptes de perforations mais sont rompues. Cette mousse présente un facteur k initial de 0,22. Cet exemple illustre que même lorsque de l'eau peut être tolérée dans ces catalyseurs à des concentrations d'environ 10 % pour empêcher les perforations, ces niveaux élevés n'empêchent pas l'eau de provoquer la rupture des parois cellulaires.

Exemple 30.

Une mousse phénolique a été préparée selon l'exemple 7 à l'exception que le résole a été préparé selon l'exemple 4 et que le rapport des ingrédients est comme dans l'exemple 10.

Le SEM de cette mousse est représenté à 200 x à la figure 32 et à 400 x à la figure 33. Les figures 32 et 33 indiquent que les parois cellulaires sont rompues. Cet exemple indique la nécessité d'avoir un moule essentiellement clos pour empêcher que la plupart des parois cellulaires soient rompues. Une comparaison de ce SEM avec



d'autres SEM en particulier des figures 18 et 31 indique également la différence dans les ruptures provoquées par l'absence de pression de restriction et la rupture provoquée par l'eau.



REVENDEICATIONS

1. Procédé pour préparer une mousse phénolique comportant des parois cellulaires pratiquement exemptes de perforations à partir d'une composition moussable contenant un résole phénolique aqueux caractérisé en ce que le moussage et la vulcanisation de la composition s'effectue avec des acides aryl-sulfoniques anhydres ou des mélanges de ceux-ci ayant un pKa inférieur à environ 2,0 et qui réduisent la compatibilité du résole phénolique avec l'eau de manière suffisante pour empêcher des perforations des parois cellulaires de la mousse phénolique.

2. Composition de résole phénolique moussable améliorée selon la revendication 1 caractérisée en ce que l'acide aryl-sulfonique est choisi parmi l'acide benzène-sulfonique, l'acide toluène-sulfonique, l'acide xylène-sulfonique.

3. Composition de résole phénolique moussable améliorée selon la revendication 2 caractérisée en ce que l'acide aryl-sulfonique anhydre est un mélange de 50 à 90 % en poids d'acide toluène-sulfonique et 10 à 50 % en poids d'acide xylène-sulfonique.

4. Procédé pour la préparation d'une mousse phénolique dont les parois cellulaires sont sensiblement exemptes de perforations caractérisé en ce qu'on moussé et vulcanise une composition de résole phénolique moussable comportant au moins un résole phénol-formaldéhyde aqueux, un tensioactif et un agent moussant et un catalyseur de vulcanisation acide, ledit catalyseur de vulcanisation acide étant un acide aryl-sulfonique anhydre ayant un pKa inférieur à environ 2,0 et qui réduit la compatibilité du résole phénolique avec l'eau de manière suffisante pour empêcher les perforations des parois cellulaires de la mousse phénolique.

5. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que l'acide aryl-sulfonique anhydre est choisi parmi l'acide benzène-sulfonique, l'acide toluène-sulfonique, l'acide xylène-sulfonique.

6. Procédé selon la revendication 4 caractérisé



en ce que l'acide aryl-sulfonique anhydre est un mélange de 50 à 90 % en poids d'acide toluène-sulfonique et 10 à 50 % en poids d'acide xylène-sulfonique.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 6 caractérisé en ce que l'acide aryl-sulfonique anhydre est présent en des concentrations d'au moins 6 parties d'acide sulfonique pour 100 parties de composition de résole phénolique moussable.

8. Mousse phénolique produite par le procédé d'une quelconque des revendications 4 à 7.

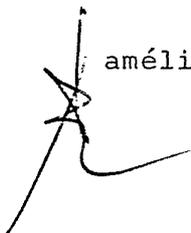
9. Composition de résole phénolique moussable amélioré du type de celle comportant au moins un résole phénolique aqueux, un agent gonflant, un tensioactif et un catalyseur de vulcanisation acide caractérisée par l'amélioration consistant en l'utilisation d'un catalyseur de vulcanisation acide qui est un acide aryl-sulfonique anhydre ayant un pKa inférieur à 2,0 et qui réduit la compatibilité du résole phénolique avec l'eau de manière suffisante pour empêcher la formation de perforations dans les parois cellulaires.

10. Composition de résole phénolique moussable améliorée selon la revendication 9 caractérisée en ce que l'acide aryl-sulfonique est choisi parmi l'acide benzène-sulfonique, l'acide toluène-sulfonique, l'acide xylène-sulfonique.

11. Composition de résole phénolique moussable améliorée selon la revendication 9 ou 10 caractérisée en ce que l'acide aryl-sulfonique anhydre est un mélange de 50 à 90 % en poids d'acide toluène-sulfonique et 10 à 50% en poids d'acide xylène-sulfonique.

12. Composition de résole phénolique moussable améliorée selon l'une quelconque des revendications 9 à 11 caractérisée en ce que l'acide aryl-sulfonique anhydre est présent en des concentrations d'au moins 6 parties d'acide sulfonique pour 100 parties de composition de résole phénolique moussable.

13. Composition de résole phénolique moussable améliorée selon l'une quelconque des revendications 9 à



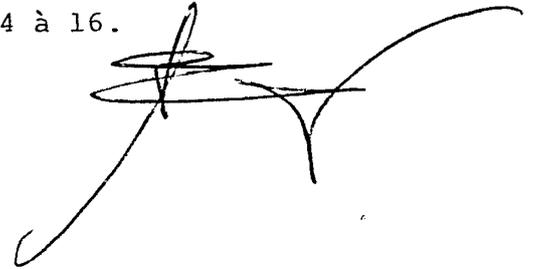
12 caractérisée en ce que l'acide aryl-sulfonique anhydre contient moins de 3,0 % d'eau.

14. Procédé pour préparer une mousse phénolique dont les parois cellulaires sont essentiellement exemptes de perforations et de ruptures provoquées par l'eau caractérisé en ce qu'on moussé et vulcanise dans un moule essentiellement clos une composition de résole phénolique moussable comportant au moins un résole phénolique aqueux, un agent moussant, un tensioactif et un catalyseur de vulcanisation acide, ledit catalyseur de vulcanisation acide étant un acide aryl-sulfonique anhydre ayant un pKa inférieur à environ 2,0 et qui réduit la compatibilité du résole phénolique avec l'eau de manière suffisante pour empêcher les perforations et ruptures des parois cellulaires de la mousse phénolique, ledit acide aryl-sulfonique contenant moins de 3,0 % en poids d'eau et étant présent en des concentrations d'au moins 6 parties d'acide sulfonique pour 10 parties de composition moussable.

15. Procédé selon la revendication 14 caractérisée en ce que l'acide aryl-sulfonique est choisi parmi l'acide benzène-sulfonique, l'acide toluène-sulfonique, l'acide xylène-sulfonique.

16. Procédé selon la revendication 14 ou 15 caractérisé en ce que l'acide aryl-sulfonique anhydre est un mélange de 50 à 90 % en poids d'acide toluène-sulfonique et 10 à 50 % en poids d'acide xylène-sulfonique.

17. Mousse phénolique préparée par le procédé d'une quelconque des revendications 14 à 16.



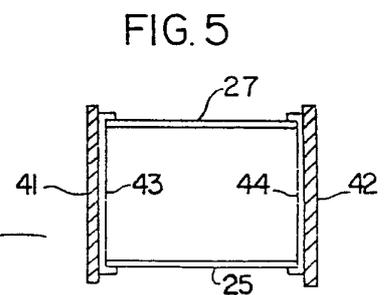
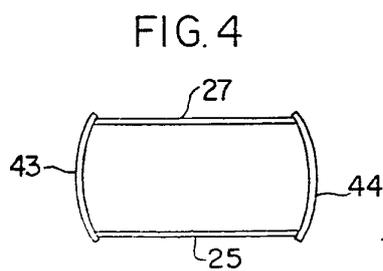
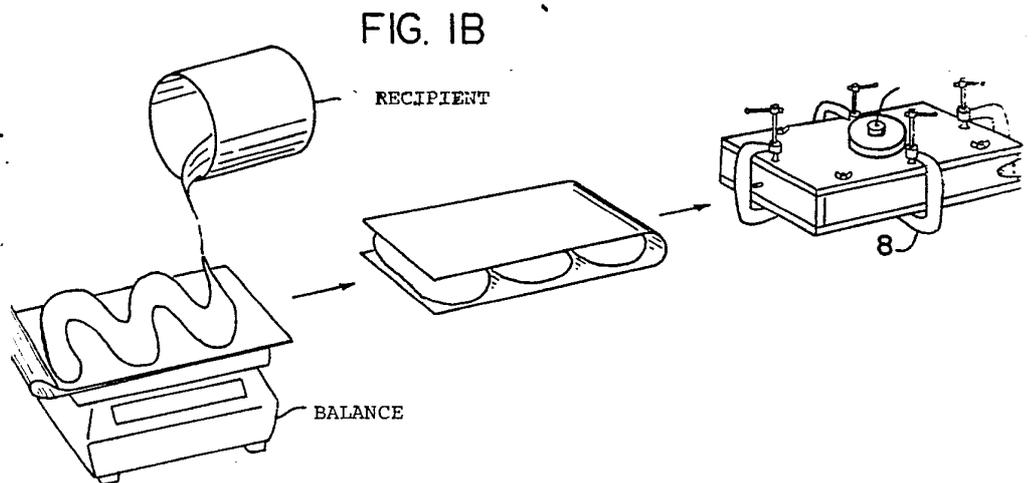
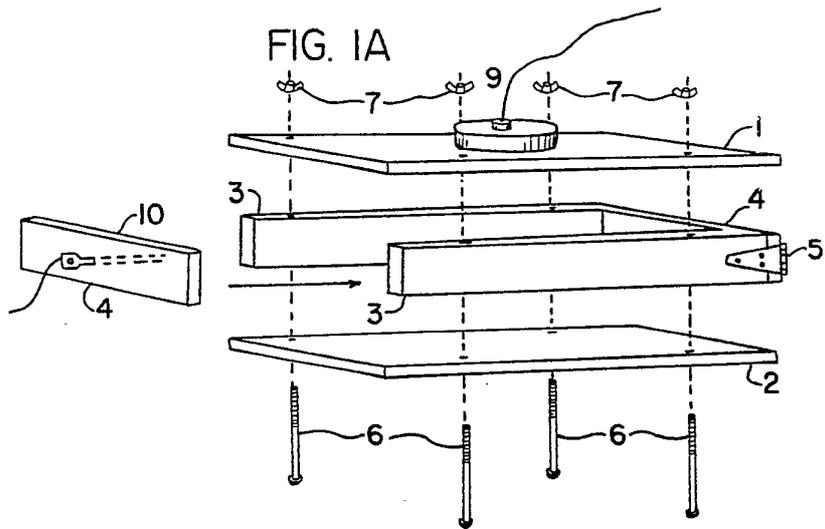


FIG. 2

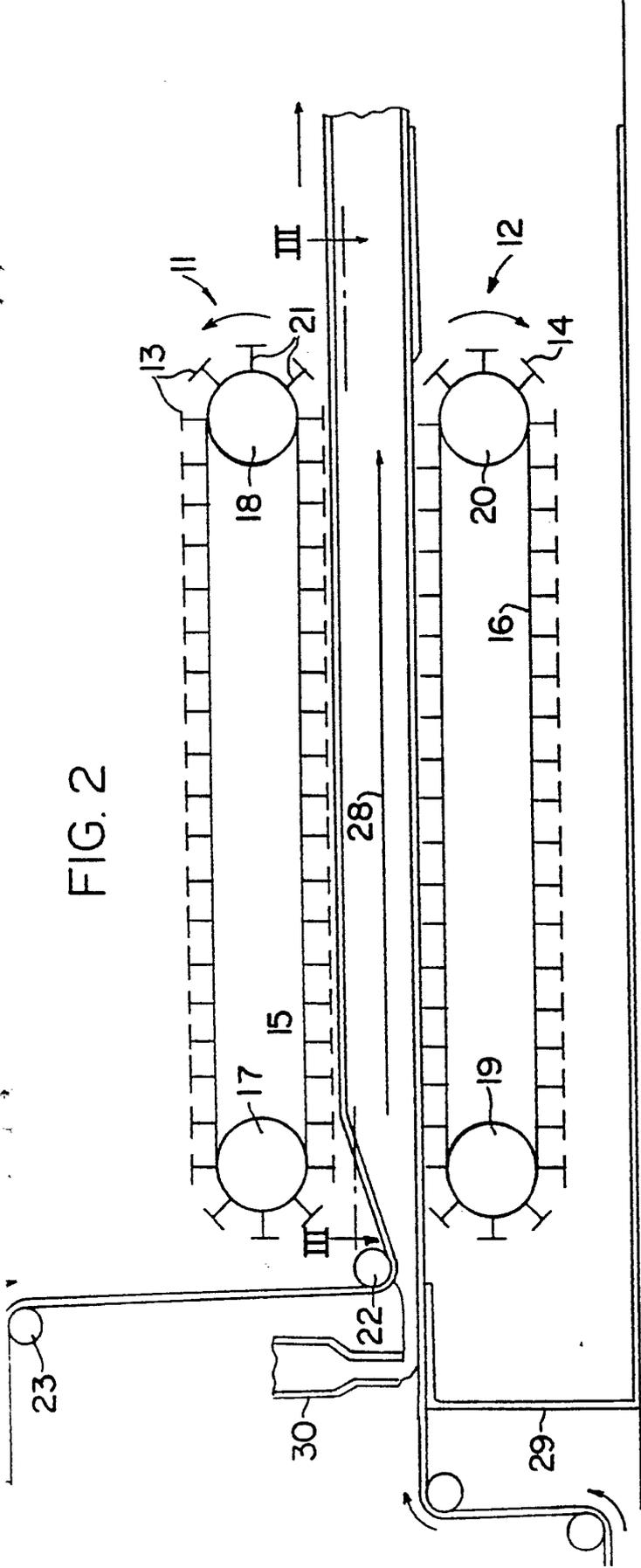


FIG. 3

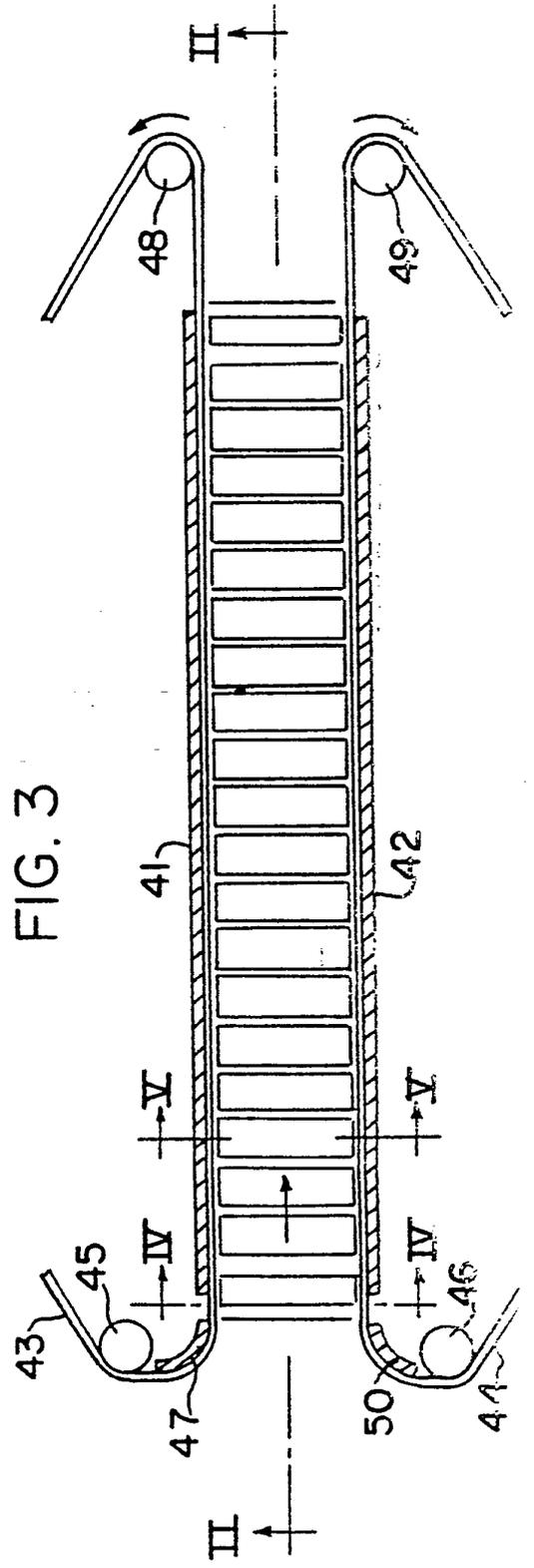




Fig. 6

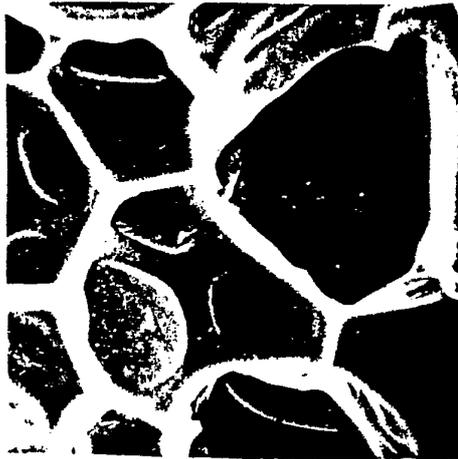


Fig. 7

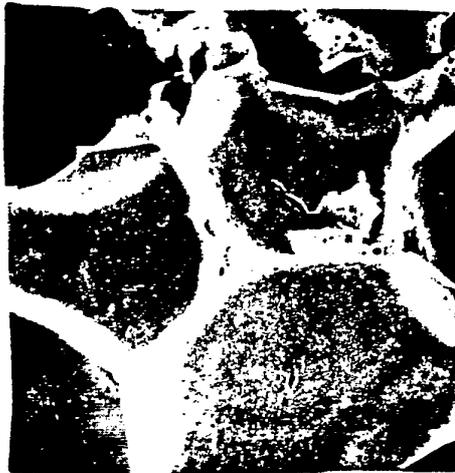


Fig. 8

A handwritten signature or scribble in the bottom right corner of the page. It consists of several overlapping, curved lines that form an abstract, stylized shape.



Fig. 9



Fig. 10



Fig. 11

A handwritten signature or mark, consisting of several overlapping, stylized lines that form a unique, abstract shape. It is located in the bottom right corner of the page.



Fig. 12



Fig. 13



Fig. 14

A handwritten signature or mark, possibly a stylized name or initials, located in the bottom right corner of the page.



Fig. 15



Fig. 16

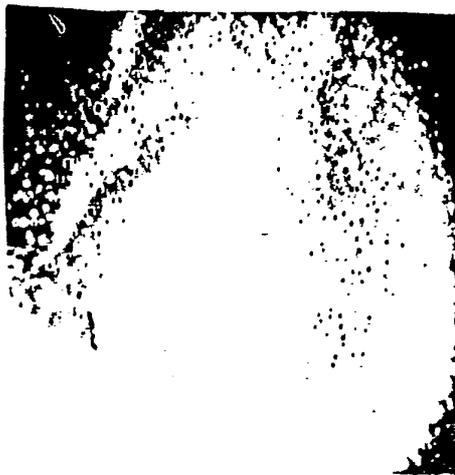


Fig. 17

A handwritten signature or mark, possibly a stylized name or initials, located in the bottom right corner of the page. It consists of several overlapping, curved lines that form a unique, abstract shape.



Fig. 18



Fig. 19



Fig. 20

[Handwritten signature]



Fig. 21



Fig. 22



Fig. 23

[Handwritten signature]



Fig. 24



Fig. 25



Fig. 26

A handwritten signature or mark, possibly a stylized name or initials, located in the bottom right corner of the page. The signature is written in black ink and consists of several fluid, interconnected strokes.



Fig. 27



Fig. 28



Fig. 29

[Handwritten signature]



Fig. 30



Fig. 31

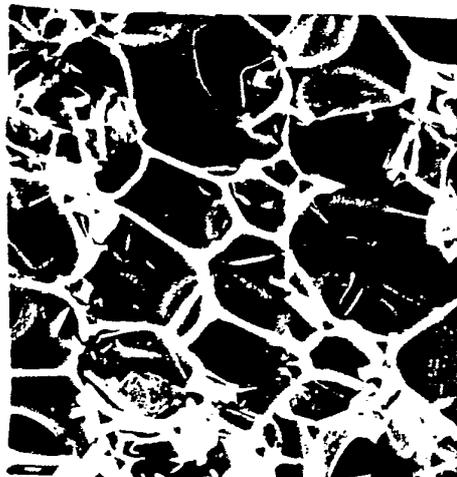


Fig. 32

[Handwritten signature]



Fig. 33



Fig. 33



Fig. 34



Fig. 35