

Brevet N° **84908** GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
 du **11 juillet 1983**
 Titre délivré :



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, (1)
Pa. 15219, Etats-Unis d'Amérique
représentée par E. Meyers & E. Freylinger, Ing. conseils en propr. ind., (2)
46 rue du Cimetière, Luxembourg, agissant en qualité de mandataires
dépose(nt) ce onze juillet mil neuf cent quatre vingt trois (3)

à 15⁰⁰ heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :
"Mousse phénolique améliorée, composition et procédé pour sa préparation" (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) : USA

1. John D. CARLSON, Route 3 - Box 2, South Deep Water Point, Homosassa, Fla. 32646,

2. Edward W. KIFER, 106 Arcades 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
 (6) brevet déposée(s) en (7) Etats-Unis d'Amérique

le neuf juillet mil neuf cent quatre vingt deux
sous le No 396,706 (8)

au nom de s inventeurs (9)

élit(é lisent) 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)

Le 'un 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.



A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il a lieu, représenté par... agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt
 en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7)
 pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

 Revendication de la priorité d'une demande
de brevet déposée aux USA le 9 juillet 1982
sous le No 396,706

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

Mousse phénolique améliorée, composition et procédé
pour sa préparation

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



MOUSSE PHENOLIQUE AMELIOREE, COMPOSITION ET PROCEDE POUR
SA PREPARATION.

La présente invention concerne une mousse phénolique améliorée présentant une structure à cellules fermées, ces cellules étant pratiquement exemptes à la fois de ruptures et de perforations. La mousse phénolique présente des propriétés d'isolation thermique et de résistance à la compression améliorées. L'invention concerne également un procédé pour la préparation d'une mousse phénolique améliorée en vulcanisant et en moussant une composition de résole phénolique moussable avec certaines quantités de catalyseur d'acide aryl-sulfonique dans un moule essentiellement clos sous des pressions contraignantes de l'ordre d'au moins $0,21 \text{ kg/cm}^2$ au-dessus de la pression atmosphérique. L'invention concerne également un résole aqueux de phénole/formaldéhyde pour préparer la composition moussable de résole phénolique et des mousses phénoliques.

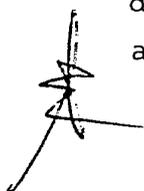


Les mousses phénoliques préparées à partir de résoles phénoliques sont connues depuis plusieurs années. Il est généralement admis que les résines phénoliques présentent les meilleurs critères à l'égard du feu parmi les agents isolants connus sous forme de mousse. Les mousses phénoliques ne brûlent pas 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) de l'ordre de 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 pour lesquelles les mousses phénoliques n'ont pas eu le succès escompté provient du fait que les mousses phénoliques produites jusqu'à présent ont présenté soit 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.

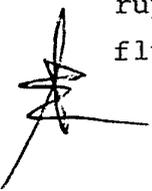
Les compositions générales et le procédé pour préparer la résine phénolique sont bien connues. Généralement, la composition de résole phénolique moussable est préparée par mélange de résole phénolique aqueux, d'agent de gonflement, de tensioactif, d'additif éventuel et d'un agent de vulcanisation acide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



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 panneau d'isolation de mousse phénolique est comme suit. La composition de résole phénolique moussable est préparée par alimentation continue dans un dispositif de mélange adéquat du résole 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 une composition 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.

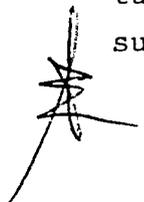
Comme indiqué, un des inconvénients majeurs des mousses phénoliques de l'art antérieur est une conductivité thermique initiale (valeur k) inadéquate. On suppose que l'une des causes principales du fait que la mousse phénolique présente une conductivité thermique initiale mauvaise résulte de la rupture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



initiale mauvaise. Les parois cellulaires rompues fournissent également un passage aisé de l'eau dans la mousse, 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 résines 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.

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 retenu 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 au cours du temps. La cause première et principale 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 à nouveau augmente la conductibilité thermique.

Une autre cause principale de la perte de conductivité thermique au cours du temps est la fissuration des parois cellulaires. Pour de nombreuses résines 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 élevées, les parois cellulaires sèchent et se fissurent. Egalement, du fait que l'isolation thermique est



généralement soumise 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 et un accroissement de la conductivité thermique et une perte des valeurs d'isolation thermique.

L'art antérieur a proposé de nombreuses techniques pour surmonter le problème de la faible conductibilité thermique. Par exemple, une technique comporte un procédé en deux étapes comportant le moussage de la composition de résine phénolique moussable initialement sous vide suivi par une vulcanisation à hautes températures et à basses pressions. Cette technique produit une mousse comportant un nombre important de parois cellulaires qui ne sont pas rompues. Cependant, il reste néanmoins de nombreuses parois cellulaires qui sont ou rompues ou qui contiennent des perforations ou qui sont fines et qui se fissurent facilement lorsqu'elles sont soumises à une contrainte thermique. Cette technique n'est pas non plus commercialement souhaitable par suite de l'équipement qu'elle rend nécessaire et du temps accru qui en résulte. Une autre technique comporte le moussage et la vulcanisation du résine phénolique moussable à basse température (c'est-à-dire inférieure à 65 °C). Cette technique réduit également le nombre de parois cellulaires qui sont rompues mais la mousse phénolique obtenue présente encore des parois cellulaires minces et des perforations.

Une autre technique faisant l'objet d'une demande parallèle au nom de la même Demanderesse concerne un procédé de moussage et de vulcanisation d'une composition de résine phénolique moussable tout en maintenant une pression sur la composition en cours de moussage et de vulcanisation. Ce procédé réduit de manière importante le nombre de parois cellulaires rompues mais la mousse phénolique obtenue peut malgré tout présenter un certain nombre de parois cellulaires rompues ou peut avoir perdu l'agent gonflant avant que les parois cellulaires ne



soient vulcanisées et les parois cellulaires peuvent être minces et comporter des perforations.

D'autres tentatives pour améliorer la conductivité thermique des mousses phénoliques ont été basées sur le développement de résines phénoliques modifiées particulières ou d'agents tensioactifs ou sur l'utilisation de certains additifs dans les compositions de résine phénolique moussable. Aucune de ces techniques n'a été un succès commercial. On peut se référer par exemple aux brevets des Etats-Unis d'Amérique suivants :

- 3.389.094 (D'Allesandro)
- 3.821.337 (Bunclark et al.)
- 3.968.300 (Moss et al.)
- 3.876.620 (Moss)
- 4.033.910 (Papa)
- 4.133.931 (Beal et al.)
- 3.885.010 (Bruning et al.)
- 4.308.758 (Gusmer).

Par conséquent, la présente invention vise à fournir une résine phénolique améliorée du type à cellules fermées, comportant des parois cellulaires sans ruptures ou perforations.

Un autre but visé par la présente invention est de fournir une mousse phénolique améliorée du type à cellules fermées comportant une conductivité initiale faible avec un accroissement faible et même pratiquement nul de la conductivité thermique au cours du temps sans affecter de façon défavorable la friabilité, la résistance à la compression ou les caractéristiques d'inflammabilité de la mousse phénolique.

L'invention vise également sous un aspect complémentaire à fournir une composition et un procédé pour la production de mousses phénoliques améliorées.

Des objets et avantages supplémentaires de la présente invention apparaîtront à l'homme de l'art en référence à la description qui suit et aux dessins annexés.

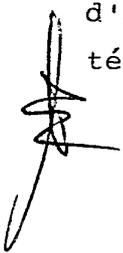
La présente invention concerne plus particulièrement une mousse phénolique à cellules fermées présen-

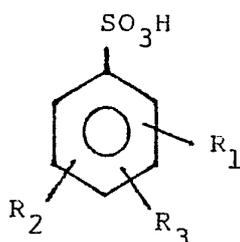
tant une structure cellulaire uniforme dont les parois cellulaires sont pratiquement exemptes aussi bien de ruptures que de perforations. La mousse phénolique présente une valeur k initiale inférieure à 0,15 et de préférence de 0,10 à 0,13 et cette valeur ne se modifie pas de manière substantielle au cours du temps. La mousse phénolique présente également des résistances à la compression de 24 à 80 kg/m^3 (1,5 à 5,0 livres/pied cubique).

En plus de ces caractéristiques, la mousse phénolique présente également un indice d'appréciation excellent de comportement au feu.

La mousse phénolique améliorée est un résultat direct du procédé et de la composition utilisés pour produire la mousse. Le procédé amélioré comporte l'introduction dans un volume pratiquement clos d'une composition moussable de résole phénolique comportant un résole phénolique aqueux, un tensioactif, un agent moussant, un catalyseur acide et des ingrédients au choix, en permettant à la composition de mousser et de vulcaniser dans ce volume tout en maintenant une surpression supérieure à environ 0,21 kg/cm^2 par rapport à la pression atmosphérique du volume pendant le moussage et la vulcanisation.

Un facteur critique de la présente invention réside dans le fait qu'on utilise certains acides aryl-sulfoniques anhydres comme catalyseurs de vulcanisation acide. Les catalyseurs anhydres d'acides aryl-sulfoniques qui sont utiles dans l'invention sont les acides aryl-sulfoniques présentant une valeur pK_a inférieure à environ 2,0, qui présentent un degré élevé de compatibilité avec les résoles phénoliques et qui réduisent suffisamment la compatibilité du résole avec l'eau pour empêcher à la fois les perforations et les ruptures dans les parois cellulaires de la mousse. Certains des catalyseurs d'acides aryl-sulfoniques anhydres 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 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 xylène-sulfonique. 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.

Un autre facteur critique de la présente invention est l'utilisation d'un résole phénolique aqueux amélioré pour préparer les compositions de résole phénolique moussable et la mousse phénolique. Le résole de formaldéhyde-phénol aqueux est essentiellement un polymère de condensation phénol-formaldéhyde ayant un rapport molaire de formaldéhyde au phénol de l'ordre de 1,7:1 à environ 2,3:1 et de préférence de l'ordre d'environ 1,75:1 à environ 2,25:1 et plus particulièrement pré-

férament de l'ordre de 2:1. Le résole phénolique présente un poids moléculaire moyen en poids déterminé par chromatographie de perméation de gel (GPC) d'au moins 800 et de préférence de l'ordre de 950 à 1500. Le résole présente également un poids moléculaire moyen en nombre déterminé par GPC d'au moins 350 et de préférence d'environ 400 à 600 et une dispersivité supérieure à 1,7, de préférence de l'ordre de 1,8 à 2,6. Les résoles phénol-formaldéhyde présentant ces propriétés peuvent être mis en oeuvre selon la présente invention sur une base reproductible et régulière pour former des mousses phénoliques à cellules fermées présentant des valeurs k initiales de 0,10 à 0,13, des résistances à la compression de 1,4 à 2,45 kg/cm² et des densités de 24 à 80 kg/m³. La mousse présente également des valeurs d'appréciation au feu excellentes.

Les résoles de phénol-formaldéhyde aqueux améliorés peuvent être produits en utilisant l'une des techniques classiques connues pour la production de résoles phénoliques aqueux. La technique préférée pour produire des résoles phénoliques aqueux comportent la réaction de phénol aqueux fortement concentré (supérieur 88 % en poids) avec du formaldéhyde fortement concentré (supérieur à 85 % en poids) en présence d'un catalyseur alcalin à une concentration légèrement supérieure à celle normalement utilisée dans la préparation de résoles phénoliques. Selon une technique préférée, le formaldéhyde est ajouté en succession ou en continu à un mélange de phénol et de catalyseur alcalin.

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 ;

- 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 ;

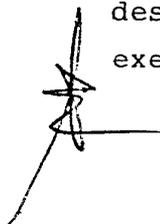
- les figures 6 à 35 sont des photomicrographes prises au microscope électronique à balayage (scanning electron photomicrographs - SEM) représentant les cellules et les parois cellulaires de mousses phénoliques qui constituent des exemples représentatifs de la présente invention et qui illustrent celle-ci. 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. De plus, 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 coeur (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).

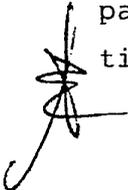
Le facteur k d'une mousses phénolique est en relation directe avec la propriété de la composition de résole phénolique moussable d'emprisonner l'agent gonflant au cours des étapes de moussage et de vulcanisation à mesure que le temps passe. La conductivité thermique de la mousse phénolique est en relation 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 indiqué précédemment, on suppose que le facteur k généralement mauvaise des mousses phénoliques de l'art antérieur peut être attribué à deux causes principales. Une de ces causes est la perte de l'agent gonflant avant que les parois cellulaires ne soient suffisamment solides pour emprisonner l'agent gonflant. L'autre cause est la rupture des parois cellulaires au cours du moussage. Comme déjà indiqué, la perte de la valeur d'isolation thermique au cours du temps est probablement attribuable à de nombreuses petites perforations relevées dans les parois cellulaires et par la fissuration des parois cellulaires fines dues aux contraintes thermiques.

La cause principale de la rupture parois cellulaires est la pression exercée par l'agent de gonflement d'expansion au cours de la formation de la mousse phéno-

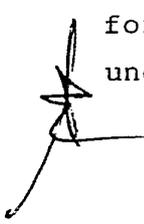
lique. Aux températures généralement utilisées pour la production commerciale des mousses phénoliques (à savoir 50 - 122 °C) la pression exercée par l'agent gonflant au cours du moussage et de la vulcanisation est supérieure à ce qui peut être supporté par les parois cellulaires, particulièrement dans la partie initiale du moussage et de la vulcanisation. Les parois cellulaires des mousses phénoliques préparées avec les résoles de l'art antérieur ne résistent pas très bien à la pression jusqu'à ce que le moussage soit complet et qu'une vulcanisation substantielle se soit produite. De plus, les résoles phénoliques de l'art antérieur présentent des caractéristiques d'exothermie qui sont trop élevées (supérieur à 93 °C) et trop rapides, ce qui fait atteindre des pressions de pic élevées avant que les parois cellulaires soient suffisamment solides pour résister aux pressions. En conséquence, l'agent gonflant d'expansion provoque des ruptures des cellules avant qu'elles soient suffisamment vulcanisées, entraînant la formation d'une mousse présentant des caractéristiques de conductivité thermique inadmissibles. Un procédé pour empêcher la rupture des parois cellulaires au cours du moussage et de la vulcanisation est indiqué dans la demande parallèle. Ce procédé comporte le maintien d'une pression sur la surface des compositions de résoles phénoliques moussables au cours du moussage et de la vulcanisation.

Une autre cause de rupture des parois cellulaires est la présence d'eau dans la composition de résoles phénoliques moussables, en particulier l'eau présente dans le système catalytique. La rupture des parois cellulaires produite par l'eau dans la composition des résoles phénoliques moussables, en particulier le catalyseur, n'est pas aussi importante que la rupture provoquée par l'absence de force de restriction sur la composition moussable qui est au moins du même ordre de grandeur que la pression exercée par la composition moussable et n'est pas aussi sévère que la rupture provoquée par l'utilisation d'un résole ayant des caractéristiques exothermiques



trop élevées et trop brutales. Néanmoins, la rupture causée par l'eau est suffisamment importante pour affecter de manière défavorable le facteur k de la mousse phénolique. L'utilisation d'un catalyseur d'acide arylsulfonique anhydre de l'invention empêche la rupture des parois cellulaires provoquées par l'eau. Bien que ces techniques soient utiles pour empêcher la rupture des parois cellulaires, elles n'empêcheront pas cependant la rupture de pratiquement toutes les parois cellulaires sauf si des résoles phénoliques particuliers de la présente invention sont utilisés.

La perte de l'agent gonflant avant que les parois cellulaires soient suffisamment solides pour emprisonner l'agent gonflant d'expansion est provoquée par deux facteurs reliés entre eux. D'abord, les résoles de l'art antérieur sont fortement réactifs. Lorsque des quantités d'agent vulcanisant acide suffisantes pour mousser et vulcaniser le résole avec des temps admissibles sont ajoutées à ces résoles, elles libèrent très rapidement leur chaleur et on atteint des valeurs de pic exothermiques nettement supérieures à 93°C . Ce dégagement exothermique rapide et élevé souffle la plus grande partie de l'agent gonflant avant que les parois de la cellule soient suffisamment formées pour retenir l'agent gonflant. Il en résulte une mousse phénolique comportant seulement une petite quantité d'agent gonflant emprisonné dans les cellules. De plus ces caractéristiques exothermiques rapides et élevées tendent également à provoquer la rupture des parois cellulaires même en présence de forces contraignantes. Deuxièmement, les résoles de l'art antérieur présentent des caractéristiques de viscosité faible, en particulier lorsqu'on réalise des compositions moussables comportant des agents tensioactifs, des agents gonflants et des catalyseurs acides. A mesure que la température de la composition moussable s'accroît lors du moussage initial, la viscosité de la résine est fortement réduite et elle n'augmente pas jusqu'à ce que une réticulation substantielle du résole se soit produite

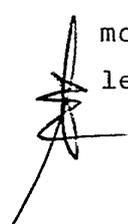


Les parois cellulaires obtenues à partir de la résine de faible viscosité ne sont pas capables d'emprisonner et de retenir l'agent gonflant jusqu'à ce qu'une vulcanisation substantielle se soit produite. Par conséquent, une grande partie de l'agent gonflant est perdue avant que les parois cellulaires soient suffisamment solides et l'on obtient une mousse phénolique comportant peu d'agent gonflant emprisonné ou pas du tout.

La formation des parois cellulaires qui sont très fines et qui se fissurent lorsqu'elles sont soumises à une contrainte thermique est également provoquée par des résoles présentant des caractéristiques exothermiques trop rapides et trop élevées et des viscosités trop basses. Comme indiqué précédemment, à mesure que la température de la composition moussable s'accroît lors des réactions de moussage et de vulcanisation initiales, la viscosité de la résine phénolique diminue ou du moins n'augmente pas de manière appréciable jusqu'à ce qu'une réticulation substantielle se soit produite. Pendant ce temps, jusqu'à ce que la viscosité de la résine phénolique s'accroisse de manière appréciable, la résine phénolique formant les parois cellulaires présentent une tendance au drainage.

Le drainage est accompagné d'un amincissement progressif des parois cellulaires et d'un épaissement des entretoises. Si un drainage trop important se produit avant que le résole formant les parois cellulaires soit suffisamment fixé, les parois cellulaires obtenues sont très fines. De plus, des parois cellulaires fines sont facilement rompues par l'agent gonflant et se fissurent facilement lorsqu'on les soumet à des températures trop élevées, à un séchage ou à des expansions et contractions normales.

Il est supposé que la formation des parois cellulaires contenant des perforations est provoqué par l'eau présente dans la composition de résole phénolique moussable et est particulièrement aggravée par l'eau dans le catalyseur de vulcanisation acide. Le résole phénoli-

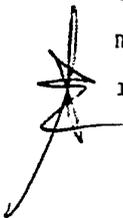


que aqueux a une certaine compatibilité avec l'eau. Au cours des étapes de moussage et de vulcanisation, le résôle phénolique aqueux subit une réticulation et passe d'un résôle compatible à l'eau à une mousse plutôt incompatible à l'eau. A mesure que le résôle phénolique aqueux passe d'un état de compatibilité à l'eau à un état de compatibilité nettement réduite à l'eau au cours du moussage et de la vulcanisation, il rejette de l'eau. Cette expulsion d'eau du résôle phénolique aqueux à mesure qu'il réticule au cours du moussage et de la vulcanisation provoque des perforations dans les parois cellulaires. En particulier, on s'est aperçu que la présence d'eau dans le système catalytique est particulièrement désavantageux et accroît de manière significative le nombre de perforations relevées dans les parois cellulaires.

On s'est également aperçu, conformément à cette invention, que la présence d'eau dans le catalyseur provoque des ruptures de certaines parois cellulaires mais la cause principale de la rupture est l'absence de pression restraingnante dans le moule et l'utilisation de résôle phénolique extrêmement exothermique.

La composition et le procédé de la présente invention fournissent une mousse phénolique à cellules fermées qui emprisonne l'agent gonflant ; la mousse essentiellement libre de parois cellulaires rompues, présente des parois cellulaires épaisses et solides et libres de perforations dans les parois cellulaires. Par conséquent, la mousse phénolique de la présente invention présente un facteur k initial favorable qui ne s'accroît pas de manière substantielle avec le temps. La mousse phénolique présente de bonnes propriétés de résistance à la compression, de densité, de friabilité et d'autres propriétés souhaitables dans des produits d'isolation en mousse phénolique.

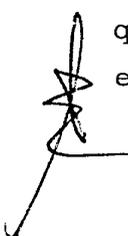
La composition et le procédé de la présente invention rendent également possible la production d'une mousse phénolique présentant ces propriétés sur une base reproductible et constante.



Suivant la présente invention, la rupture des parois cellulaires est largement évitée au cours du moussage et de vulcanisation en effectuant le moussage et la vulcanisation dans des conditions telles qu'une pression supérieure à environ $0,21 \text{ Kg/cm}^2$ au-dessus de la pression atmosphérique soit maintenue sur la surface de la mousse au cours du moussage et de la vulcanisation. Ceci est réalisé en moussant et en vulcanisant dans un moule essentiellement clos capable de résister aux pressions supérieures à celles indiquées ci-dessus. L'importance de l'utilisation d'un moule essentiellement clos capable d'exercer une pression supérieure à celle indiquée ci-dessus par rapport à la pression atmosphérique peut être aperçue en comparant les figures 34 et 35 avec la figure 9.

La mousse phénolique des figures 34 et 35 a été préparée en utilisant les résines phénoliques préférés et le catalyseur préféré de la présente invention mais sans application de pression. On peut s'apercevoir facilement pour la figure 34 et 35 que la mousse phénolique a la plupart de ses parois cellulaires détruites. Les parois cellulaires ont été soufflées par l'expansion de l'agent gonflant. Du fait que la plupart des parois cellulaires ont été rompues, la mousse phénolique n'a pas emprisonné d'agent gonflant fluorocarboné et par conséquent présente une mauvaise valeur k . La valeur k de la mousse phénolique de la figure 34 et 35 était 0,22.

En comparaison, la mousse phénolique de la figure 9 a été préparée en utilisant un moule substantiellement clos qui a été conçu pour résister à une surpression d'environ $1,05 \text{ kg/m}^2$ par rapport à la pression atmosphérique. La seule différence entre la mousse phénolique des figures 34 et 35 et celle de la figure 9 est l'utilisation d'un moule fermé. Ainsi qu'on peut le voir, les cellules de la mousse phénolique de la figure 9 n'ont pas été rompues par l'agent gonflant. La mousse phénolique de la figure 9 présente un valeur k initiale de 0,14 et des valeurs k après 30 jours de 0,117 et après 150



jours de 0,117. De ce qui précède il est évident qu'il est nécessaire d'avoir une force contraignante positive au cours de l'opération de moussage et de vulcanisation en vue d'empêcher que les parois cellulaires soient rompues par l'agent gonflant. La quantité de pression contraignante qui est nécessaire dépend de la quantité de pression générée par la composition moussante et de la propriété des parois cellulaires de retenir l'agent moussant sans une pression contraignante. La quantité de pression générée variera en fonction de facteurs tels que la quantité et le type d'agent gonflant, la quantité de catalyseur acide, la quantité de résole et la quantité du type des divers additifs éventuels. Généralement, la pression générée en utilisant le catalyseur et le résole de l'invention sera comprise entre 0,21 et 0,70 kg/cm² de surpression par rapport à l'atmosphère. Les parois cellulaires des compositions moussantes de l'invention ne résisteraient pas à de telles pressions sans rupture. Par conséquent une pression restreignante est maintenue sur la composition moussante. Pour être certain du résultat, il est à conseiller que le moule utilisé pour la production de mousse de la présente invention soit conçu pour résister à des pressions supérieures à 1,05 kg/cm².

Bien que l'utilisation de pressions puisse empêcher la rupture des cellules, les mousses phénoliques préparées en utilisant la pression seulement auront généralement un facteur k qui peut être initialement acceptable mais qui se détériore au cours du temps. En observant les résines phénoliques des figures 25, 26, ou 30 on peut voir que même dans ces cellules qui ne subissent pas de rupture il y a une multitude de petites perforations ou de fissures dans les parois cellulaires. Ces perforations et fissurations permettent à l'agent gonflant fluorocarboné de diffuser hors de la mousse phénolique au cours du temps en étant remplacé par de l'air et/ou de l'eau ce qui provoque un accroissement du facteur k.

Selon la présente invention, on a trouvé que

les perforations dans les parois cellulaires peuvent être réduites de manière significative, et en fait, pratiquement éliminées en utilisant certains acides aryl-sulfoniques anhydres comme catalyseurs de moussage et de vulcanisation.

Le terme : parois cellulaires est utilisé dans la présente demande pour inclure les entretoises qui sont formées aux endroits où les parois cellulaires se rejoignent et la présente invention élimine également les perforations dans les entretoises. La quantité d'acide aryl-sulfonique anhydre utilisée est généralement supérieure à la quantité nécessaire pour seulement catalyser la réaction de moussage 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 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 soit 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.

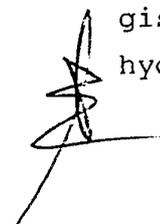
Il est également nécessaire que les acides aryl-sulfoniques soient essentiellement anhydres, c'est-à-dire qu'ils contiennent moins d'environ 3,0 % en poids d'eau libre et de préférence moins de 0,5 % en poids d'eau libre. Si les acides aryl-sulfoniques contiennent de l'eau libre, ils ne sont pas suffisamment 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 sont rompues ou 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 résoles phénoliques moussables.

Tous les catalyseurs d'acide aryl-sulfonique anhydre ne surmontent pas le problème à la fois des perforations et des ruptures dans les parois cellulaires



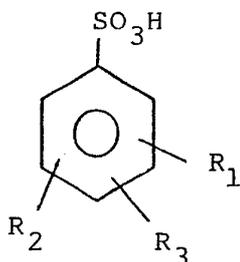
provoquées par l'eau. Uniquement les acides aryl-sulfoniques anhydres présentant une forte acidité (à savoir une valeur pK_a inférieure à 2,0) combinée avec la relation de phase entre l'eau et le résole phénolique tel que l'acide aryl-sulfonique anhydre réduise la compatibilité du résole phénolique avec l'eau de manière suffisante pour expulser suffisamment d'eau du résole aqueux en vue d'empêcher les perforations et les ruptures 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 aqueuses, 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 et de ruptures provoquées par l'eau dans les 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 résole en une quantité suffisante pour provoquer des perforations. Le catalyseur d'acide aryl-sulfonique anhydre n'expulse pas toute l'eau du résole phénolique aqueux mais expulse suffisamment d'eau de manière que les perforations et les ruptures provoquées par l'eau 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 qui présentent une acidité élevée combinée avec la



relation de phase souhaitée résole/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. 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 résole/eau/ acide phénol-sulfonique est telle que l'eau n'est pas expulsée à une vitesse suffisante et/ou en des quantités suffisantes du résole aqueux par l'acide phénol-sulfonique, résultant en une mousse avec des perforations et des ruptures des parois cellulaires. De manière similaire, les acides alkyl-sulfoniques sont des acides forts qui ont été utilisés pendant des années pour réticuler des résoles phénoliques. Cependant les acides alkylsulfoniques ne présentent pas des caractéristiques d'altération suffisantes de la compatibilité du résole 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 résole/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 et des ruptures des parois cellulaires.

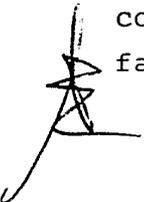
Il relève également du cadre de l'invention d'ajouter des quantités limitées d'autres acides, en particulier sous forme anhydre, aux acides aryl-sulfoniques anhydres à condition que de tels acides n'empêchent pas l'acide aryl-sulfonique anhydre de modifier la compatibilité du résole aqueux avec l'eau suffisamment pour empêcher à la fois les perforations et les ruptures 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 à la fois les perforations et les ruptures provoquées par l'eau dans les parois cellu-



laire 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 et de perforations provoquées par l'eau, 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 ci-dessous.

L'importance d'utiliser un catalyseur d'acide aryl-sulfonique anhydre peut être appréciée en comparant les mousses phénoliques des figures 25, 26, 27 et 28. Les mousses phénoliques des figures 25, 26, 27 et 28 sont préparées en utilisant le résole phénolique préféré et en effectuant la réaction dans les limites de pression indiquées ci-dessus ; cependant, chaque catalyseur contenait respectivement 10 %, 5 % et 2 % en poids d'eau. Les figures 25, 26 et 27 indiquent clairement que la mousse phénolique obtenue contient de nombreuses perforations et certaines ruptures dans les parois cellulaires. Ces parois cellulaires permettent à l'agent de moussage fluorocarboné de s'échapper au cours du temps en étant remplacé par de l'air. Elles permettent également l'absorption d'eau par la mousse. Ceci entraîne un accroissement de la valeur de conductivité k au cours du temps en entraînant une perte de l'efficacité d'isolation thermique. En comparaison, la mousse phénolique de la figure 26 a été fabriquée en utilisant un catalyseur d'acide aryl-



sulfonique anhydre selon la présente invention. La mousse phénolique de la figure 28 est pratiquement exempte à la fois de ruptures et de perforations. La mousse de la figure 28 présente un facteur k initial de 0,120 tandis que les mousses des figures 25, 26 et 28 présentent des facteurs k initiaux de 0,22.

La mousse de la figure 11 est essentiellement exempte de perforations mais comporte de nombreuses parois cellulaires qui sont brisées. La mousse de la figure 11 a été fabriquée en utilisant un résole phénolique qui présente une valeur exothermique qui est trop élevée et trop rapide. Une comparaison de la mousse de la figure 11 et 9 illustre l'importance des résoles phénoliques de la présente invention. Un autre aspect de la présente invention est l'utilisation d'un résole phénolique aqueux particulier. En vue de préparer une mousse phénolique qui est exempte de parois cellulaires avec des ruptures et dans laquelle l'agent gonflant fluorocarboné est emprisonné, il est nécessaire d'utiliser le résole phénolique de la présente invention. En général, les acides aryl-sulfoniques anhydres seront utilisés en des quantités variant d'environ 6 % à environ 20 % en poids de la composition moussable de résole-phénolique totale. Les acides aryl-sulfoniques sont des catalyseurs extrêmement bons pour cette réaction et peuvent être utilisés pour mousser et vulcaniser des résoles phénoliques aqueux en des quantités inférieures à celles nécessaires par la présente invention. Lorsqu'on les utilise dans les quantités requises par la présente invention avec des résoles phénoliques aqueux classiques disponibles dans le commerce, la réaction de moussage libère de la chaleur exothermique trop importante et trop rapidement et la viscosité de la mousse de la composition de résole phénolique moussable est trop basse, provoquant une expulsion de l'agent moussant fluorocarboné à l'atmosphère avant que les cellules soient suffisamment formées pour emprisonner l'agent moussant fluorocarboné et provoquant également une rupture d'un nombre important de parois cellulaires. Par

conséquent, il est souhaitable d'avoir un résôle phénolique aqueux qui peut être catalysé par des quantités importantes d'acide aryl-sulfonique anhydre sans que la réaction soit trop importante et trop rapide ce qui provoque une évaporation de l'agent moussant fluorocarboné ou une rupture des parois cellulaires. Le résôle phénolique aqueux de la présente invention est un tel résôle.

Le résôle phénolique de la présente invention est un résôle amélioré comparé aux résôles phénoliques aqueux de l'art antérieur. Il est bien connu dans la technique de catalyser basiquement la condensation de phénol et de formaldéhyde dans des solutions aqueuses pour produire des condensats liquides généralement appelés des résôles. Comme discuté ci-dessus et ainsi qu'il est bien connu, les résôles phénoliques aqueux sont rapidement vulcanisés pour produire des résines thermodures réticulées à poids moléculaire élevé. La réaction de vulcanisation est très exothermique et est fortement accélérée par des matières à réaction acide. Les résôles aqueux de l'art antérieur peuvent être combinés avec des agents gonflants, des tensioactifs et des agents de vulcanisation et des additifs éventuels en une composition moussable qui peut être moussée et vulcanisée en formant une mousse phénolique. Cependant, les résôles de l'art antérieur souffrent généralement de deux inconvénients : à savoir, ils présentent des caractéristiques exothermiques qui sont trop élevées et trop rapides et ils présentent une viscosité trop faible. D'abord, les résôles de l'art antérieur, lorsqu'ils sont utilisés avec les quantités de catalyseur acide nécessaire pour mousser et vulcaniser la composition en un temps admissible, présentent des caractéristiques exothermiques qui sont trop élevées et trop rapides. Ceci provoque soit que les parois cellulaires de la mousse obtenue sont rompues ou que l'agent gonflant est expulsé avant que les parois cellulaires sont suffisamment solides pour emprisonner l'agent gonflant. Dans les deux cas le produit est une mousse phénolique présentant un facteur k initial faible. Ensuite,



la viscosité des résoles de l'art antérieur est trop faible, en particulier lorsqu'on prépare des compositions moussable. La viscosité faible permet à l'agent gonflant de s'échapper avant que les parois cellulaires soient suffisamment solides pour emprisonner l'agent gonflant et permettent que les résoles phénoliques subissent un drainage des parois cellulaires dans les entretoises lorsqu'elles sont soumises à moussage, ce qui donne une paroi cellulaire très fine qui se fissure en utilisation normale. Ceci conduit également à une mousse phénolique présentant des propriétés d'isolation thermique inacceptable.

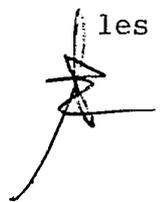
En comparaison, les résoles phénoliques aqueux de la présente invention n'ont pas les inconvénients précités. Lorsqu'on prépare des compositions phénoliques et qu'on les vulcanise avec les quantités d'acide arylsulfonique anhydre nécessaire pour mousser et vulcaniser la composition en un temps commercialement admissible, les résoles ne libèrent pas de la chaleur exothermique en trop grande quantité et trop rapidement. Les compositions de résole phénolique moussable préférées de la présente invention atteignent généralement une pression maximum en environ 2 à 3 minutes après que l'acide arylsulfonique anhydre est ajouté. Pendant ce temps, les compositions moussables atteignent une température de l'ordre d'environ 74 à 79°C. La température pendant ce temps ne dépasse jamais 88°C. La pression maximum générée pendant cette période est généralement de 0,28 à 0,42 kg/cm² au-dessus de la pression atmosphérique et ne dépasse généralement pas 0,7 kg/cm² par rapport à l'atmosphère. Par conséquent, les mousses phénoliques qui ont emprisonné pratiquement la totalité de l'agent gonflant et qui ont des parois cellulaires intactes peuvent être produites. De plus, la viscosité des compositions de résole moussables est suffisamment élevée pour emprisonner l'agent gonflant dans les stades primaires et il ne se produit pas de drainage appréciable de manière que des parois cellulaires solides et épaisses sont formées.

Le résole phénolique aqueux amélioré de la pré-

sente invention est essentiellement un polymère de condensation phénol-formaldéhyde présentant un rapport molaire de formaldéhyde au phénol de l'ordre d'environ 1,7:1 à environ 2,3:1, de préférence d'environ 1,75:1 à environ 2,25:1 et plus préférablement environ 2:1. Le résôle phénolique présente un poids moléculaire moyen en poids d'au moins environ 800 et de préférence d'environ 950 à 1500. Le résôle phénolique présente un poids moléculaire moyen en nombre d'au moins environ 350 et de préférence d'environ 400 à environ 600 et une dispersivité supérieure à 1,7, de préférence d'environ 1,8 à 2,6. Le résôle phénolique aqueux de la présente invention peut être un mélange de plus de un résôle pour autant que le résôle obtenu présente les caractéristiques requises.

Les résôles de formol-formadéhyde aqueux de la présente invention sont préparés par réaction de phénol et de formaldéhyde dans les rapports molaires désirés en présence d'un catalyseur basique jusqu'à ce que le résôle phénolique obtenu présente le poids moléculaire souhaité et les caractéristiques de dispersivité voulue.

La réaction peut être réalisée en utilisant une quelconque des techniques bien connues de l'art. Par exemple, le phénol, le formaldéhyde et le catalyseur peuvent être introduits dans un réacteur dans le rapport molaire souhaité et mis en réaction jusqu'à ce que les poids moléculaires désirés soient réalisés. D'une autre manière, un ou plusieurs des ingrédients peuvent être introduits dans les réacteurs et les ingrédients restant peuvent être ajoutés au mélange réactionnel au cours du temps. Dans la technique préférée de préparation de résôle phénolique aqueux, le phénol et le catalyseur basique sont ajoutés au réacteur et le formaldéhyde est ajouté de manière mesurée soit en succession soit en continu au cours de la partie initiale de la réaction de condensation. La technique de préparation de la résine phénolique n'est pas critique pour autant que le phénol et le formaldéhyde soient condensés dans le rapport molaire souhaité et que les résines présentent le poids moléculaire et les carac-



ristiques de dispersivité requises.

Comme mentionné précédemment, le résôle phénolique doit avoir un rapport molaire du formaldéhyde au phénol de l'ordre de 1,7:1 à 2,3:1. Si le rapport est supérieur à 2,3:1, alors la mousse phénolique obtenue peut avoir une teneur en formaldéhyde libre résiduelle qui pourrait provoquer un problème d'odeur. De plus, les rapports molaires supérieurs à 2,3:1 donnent des résoles phénoliques dont la caractéristique exothermique est trop faible et la viscosité de mise en oeuvre est trop élevée. Les mousses phénoliques préparées à partir de résoles ayant un rapport molaire supérieur à 2,3:1 tendent également à être trop friable et présentent une faible résistance à la compression. Si le rapport molaire est inférieur à 1,7 :1, alors le résôle présente une viscosité trop faible résultant en des parois cellulaires trop minces. Les résoles phénoliques présentant des rapports molaires inférieurs à 1,7:1 présentent des caractéristiques exothermiques également trop élevées, rendant difficile l'emprisonnement de l'agent gonflant et rendant délicat l'empêchement de la rupture des parois cellulaires. Les mousses phénoliques réalisées à partir de ces résines ont des propriétés de contraction trop élevées.

Le résôle phénolique doit avoir un poids moléculaire moyen en poids supérieur à 800, et de préférence entre 950 et 1500. Si le poids moléculaire moyen en poids est inférieur à 800, la résine phénolique est trop réactive et pas assez visqueuse. Les résoles phénoliques ayant des poids moléculaires moyens en poids inférieur à 800 présentent une pression de pic et une température exothermique qui sont à la fois trop rapides et trop élevées. Ces résoles atteignent également une température exothermique supérieure à 93,3 °C pendant cette période. La caractéristique exothermique rapide et élevée peut provoquer une rupture des parois cellulaires et une perte



d'agent gonflant fluorocarboné avant que les cellules soient formées. En plus, les résines phénoliques avec des poids moléculaires moyens en poids inférieurs à 800 produisent des compositions de résoles phénoliques moussables qui ne sont pas assez visqueuses pour former des parois cellulaires épaisses et solides. La résine phénolique à tendance à subir un drainage des parois cellulaires dans les entretoises au cours du moussage et de la vulcanisation initiale, en formant par conséquent des parois cellulaires qui sont fines. Les parois cellulaires fines subissent une rupture facile par l'agent de moussage d'expansion et ont tendance à se fissurer lors du séchage et de l'utilisation. La limite supérieure du poids moléculaire moyen en poids est une limitation pratique. Des résoles ayant des poids moléculaires supérieurs à 1500 ont tendance à être trop visqueux et difficiles à manipuler. Cependant on peut les transformer en des mousses acceptables.

Les résoles phénoliques ont un poids moléculaire moyen en nombre supérieur à environ 350, de préférence de l'ordre de 400 à 600 et une dispersivité supérieure à 1,7, de préférence entre 1,8 et 2,6. Si le poids moléculaire moyen en nombre est inférieur à 350 ou si la dispersivité est inférieure à 1,7, le résole phénolique a une viscosité trop faible. En plus, le résole phénolique est trop réactif c'est-à-dire que la caractéristique exothermique est trop élevée. Il est difficile d'emprisonner l'agent gonflant et d'empêcher la rupture des parois cellulaires. Les mousses phénoliques fabriquées avec ces résoles présentent également un problème de contraction et des parois cellulaires fines. Si le poids moléculaire moyen en nombre est supérieur à 600 ou si la dispersivité est supérieure à 2,6, les résoles tendent à être trop visqueux pour une manipulation et réagissent trop lentement. Ces valeurs supérieures sont des limitations pratiques et des mousses acceptables peuvent cependant être préparées à partir de résoles ayant des poids moléculaires moyens en nombre et des dispersivités dépassant ces



niveaux.

Les résoles phénoliques de la présente invention peuvent avoir une teneur en formaldéhyde libre de l'ordre d'environ 7 % en poids de résole et une teneur en phénol libre atteignant jusqu'à environ 7 % en poids. De préférence, le formaldéhyde et le phénol libres sont chacun inférieurs à 4 % en poids. Trop de phénol libre peut provoquer un problème d'odeur. De plus, le formaldéhyde et le phénol libres affectent la réactivité et la viscosité du résole phénolique aqueux et des compositions moussables.

Les résoles phénoliques de la présente invention auront généralement une viscosité de l'ordre d'environ 1000 centipoises à environ 20.000 centipoises à 16 % dans l'eau et 25 °C. De préférence, la viscosité sera comprise entre 6000 et 10.000 centipoises. La viscosité n'est pas un facteur critique pour autant que les rapports molaires, les poids moléculaires et la dispersivité sont comme indiqué ci-dessus. Il est possible de produire des résoles phénoliques ayant les viscosités précitées mais n'ayant pas les poids moléculaires et les dispersivités requis. De telles résoles ne relèvent pas de l'invention. Les résoles ayant des viscosités dans les limites précitées, en particulier la plage préférée sont souhaitables du fait qu'ils sont facilement transformés par un équipement classique en compositions de résole phénolique moussable uniformes.

En plus du phénol lui-même, d'autres composés phénoliques peuvent être substitués jusqu'à raison d'environ 10 % au phénol. Des exemples de composés 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 lui-même avec de petites quantités éventuelles d'autres composés phénoliques.

En plus du formaldéhyde lui-même, d'autres

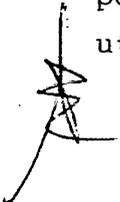


aldéhydes peuvent être utilisés jusqu'à raison d'environ 10% du formaldéhyde. Des exemples d'autres aldéhydes convenables sont le glyoxal, l'acétaldéhyde, le chloral, le furfurale et le benzaldéhyde.

Des résoles phénoliques préférés contiendront essentiellement du formaldéhyde lui-même, avec seulement de petites quantités éventuelles d'autres aldéhydes. Le terme résole phénolique utilisé dans la description est destiné à inclure des résoles contenant de petites quantités de composés phénoliques autres que le phénol et/ou de petites quantités d'aldéhyde autres que le formaldéhyde.

Le réactif phénol est ajouté au réacteur généralement sous forme d'une solution aqueuse. La concentration de phénol peut varier d'environ 50 % en poids à environ 90 % en poids. Des solutions contenant moins de 50 % en poids peuvent être utilisées mais le mélange réactionnel obtenu est très dilué et par conséquent augmente le temps de réaction nécessaire pour obtenir un résole présentant un poids moléculaire souhaité. Il est également possible d'utiliser du phénol pur ; cependant, aucun avantage n'est obtenu en utilisant du phénol pur lorsqu'on le compare à des solutions phénoliques aqueuses de concentration supérieure à environ 85 % en poids. Dans le procédé préféré, des solutions phénoliques concentrées d'environ 88 % en poids ou supérieures sont utilisées.

Le réactif formaldéhyde est ajouté dans la réaction de condensation sous forme d'un constituant en des concentrations de l'ordre d'environ 30 à 97 % en poids. Des solutions contenant moins de 30 % en poids de formaldéhyde peuvent être utilisées mais le mélange réactionnel résultant est très dilué et par conséquent augmente le temps de réaction nécessaire pour obtenir le poids moléculaire désiré. Dans un procédé préféré, on utilise des formaldéhydes concentrés supérieurs à 85 % en poids. Selon un procédé préféré, le paraformaldéhyde est utilisé comme source de formaldéhyde.



La condensation de phénol et de formaldéhyde est catalysée par une base. Les catalyseurs basiques généralement utilisés sont les hydroxydes, les carbonates, les bicarbonates ou les oxydes de métaux alcalins et alcalino-terreux ; cependant, d'autres composés basiques peuvent être utilisés. Des exemples de catalyseurs utiles sont l'hydroxyde de lithium, l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de baryum, l'oxyde de calcium, le carbonate de potassium et similaire. Les catalyseurs généralement utilisés sont l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de baryum et l'hydroxyde de potassium. Un procédé préféré prévoit l'utilisation de l'hydroxyde de potassium.

Bien que les rapports molaires de formol et de formaldéhyde soient critiques, les autres paramètres de la réaction de condensation telles que le temps, la température, la pression, les concentrations de catalyseur, les concentrations de réactif et similaires ne sont pas critiques. Ces paramètres peuvent être réglés pour obtenir un résolve phénolique présentant les caractéristiques de poids moléculaire et de dispersivité souhaitées. On notera que dans le procédé préféré, les concentrations de phénol, de formaldéhyde et du catalyseur ne sont pas très importantes.

La réaction du phénol et du formaldéhyde est généralement effectuée à des températures variant d'environ 50 °C à 150 °C. Les températures de réaction préférées sont généralement dans une plage de 70 °C à 95 °C. On notera que le temps de réaction dépend de la température.

La pression de réaction peut varier dans une plage très large depuis la pression atmosphérique jusqu'à environ 6 atmosphères de pression. On peut également effectuer la réaction à pression réduite.

La concentration catalytique peut varier d'environ 0,005 à environ 0,10 moles de base par moles de phénol. De préférence, la plage est d'environ 0,005 à environ 0,03. Selon le procédé particulièrement préféré,

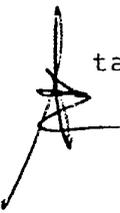


les concentrations de catalyseur d'environ 0,10 moles à environ 0,020 moles de base par mole de phénol sont utilisées.

Le temps de la réaction de condensation dépend largement de la température, des concentrations des réactifs et la quantité de catalyseur utilisée. Généralement, le temps de réaction sera au moins de 6 heures mais ne dépassera pas 20 heures. On notera que la réaction se déroule jusqu'à ce que le résole phénolique présente les caractéristiques de poids moléculaire et de dispersivité souhaitées.

Le temps pour terminer la réaction peut être déterminé en évaluant les poids moléculaires et la dispersivité comme indiqués ci-dessus ; cependant, ceci prend du temps et il y a un délai avant que les résultats de la détermination soient complets. Selon l'invention, l'on s'est aperçu qu'il existe une corrélation étroite entre la viscosité de bulle d'une part et les poids moléculaires et la dispersivité d'autre part pour une série quelconque de rapports molaires et de paramètres opératoires. Par exemple, pour le procédé commercial préféré de production d'un résole ayant un rapport molaire de 2:1 et en utilisant du phénol concentré, du formaldéhyde concentré et des niveaux de catalyseur élevés, il est apparu que la viscosité de bulle de 60 secondes est en relation avec les poids moléculaires et les dispersivités dans les limites préférées. Par conséquence, il est possible d'utiliser des viscosités de bulle comme une indication du moment où les poids moléculaires et la dispersivité que l'on souhaite ont été obtenus ; cependant, les poids moléculaires et la dispersivité réelle constituent des facteurs de contrôle de l'invention. De plus, si une variation quelconque est réalisée dans le rapport molaire ou les paramètres opératoires du procédé, la corrélation viscosité de bulle/poids moléculaires et dispersivité doit être déterminé pour ces conditions particulières.

Du fait que la réaction de condensation est catalysée par une base, le résole phénolique obtenu est al-



calin. Il est souhaitable de régler le pH du résôle phénolique à des valeurs de l'ordre d'environ 4,5 à 7,0, de préférence à 5,0 à 6,0, en vue d'inhiber la réalisation de réaction de condensation ultérieure. Le pH du résôle est ajusté en ajoutant un acide ou un composé formant un acide. Des exemples d'acides qui peuvent être utilisés sont l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide acétique, l'acide oxalique et l'acide formique. L'acide préféré est l'acide formique.

Le résôle de formaldéhyde et de phénol est obtenu sous forme d'une solution aqueuse contenant environ 25 à environ 90 % en poids de résôle. La concentration finale dépendra de la quantité d'eau qui est ajoutée avec les réactifs et les catalyseurs qui sont généralement réalisés sous forme de solutions aqueuses. De plus, de l'eau est formée comme sous-produit dans la réaction de condensation. Selon un procédé préféré, le résôle phénolique obtenu généralement présente une concentration d'environ 80 à 90 % en poids de résôle. La concentration du résôle phénolique a une teneur en eau particulière prédéterminée est facilement réalisée par stripping classique à pression réduite et température basse.

En préparant le résôle de phénol-formaldéhyde de la présente invention, le phénol et le formaldéhyde sont mis en réaction en présence d'un catalyseur basique jusqu'à ce que le résôle présente les caractéristiques de poids moléculaire et de dispersivité désirées. Ensuite, le pH du résôle aqueux est réglé et le résôle est refroidi à environ 20 °C. On notera que le résôle aqueux avec un pH réglé présente un poids moléculaire qui est trop faible, et qui peut être accru jusqu'à ce que le poids moléculaire désiré soit réalisé. Cette opération sur des résôles à pH réglé pour augmenter le poids moléculaire est connue dans la technique sous le terme "bodying". Du fait qu'un tel bodying est lent comparé à la réaction catalysée par une base, il est souhaitable de provoquer une réaction initiale et ensuite de réaliser le bodying de phénol et de formaldéhyde au poids moléculaire



souhaité avant d'ajuster le pH et de refroidir.

Le procédé de préparation de mousse phénolique de la présente invention comporte généralement l'introduction dans un moule essentiellement fermé de compositions moussables de résole phénolique selon la présente invention en permettant à la composition de mousser et de vulcaniser dans ce moule tout en maintenant une pression du moule supérieure à $0,21 \text{ kg/cm}^2$ au-dessus de la pression atmosphérique. La composition moussable de résole phénolique contient un résole phénolique aqueux particulier de l'invention et un catalyseur d'acide aryl-sulfonique anhydre pour expulser l'air, mousser et vulcaniser la composition. La quantité de composition moussable de résole phénolique introduite dans le moule varie en fonction de la densité, etc... qui est désiré pour la mousse phénolique mais dans tout les cas la quantité sera suffisante pour générer une pression sur les parois du moule d'au moins $0,21 \text{ kg/cm}^2$ au-dessus de la pression atmosphérique.

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 préféré 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. Cependant, pour les raisons indiquées ci-dessus, le catalyseur sera le dernier ingrédient pénétrant dans le dispositif de mélange.

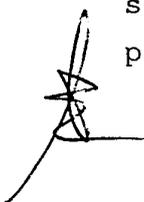
L'acide aryl-sulfonique anhydre peut être ajouté sous forme d'un solide ou d'un liquide. Les acides fluides sont préféré du fait qu'ils sont plus facile à



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 mode d'exécution de l'invention 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 de $1,05 \text{ kg/cm}^2$ 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 les parois 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 atteignant jusqu'à $1,05 \text{ kg/cm}^2$, 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 surfaçage 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 surfaçage 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 utilisés. A mesure que la composition moussable se déplace en aval, elle mousse et entre en contact avec le matériau de surfaçage (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 seront 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 résine 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 densité souhaitée. 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. La vitesse des convoyeurs doit être telle qu'on soit assuré que la composition moussante soit dans le moule avant qu'une expansion complète ne se soit produite.

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 résine phénolique utilisée pour le procédé de l'invention comporte généralement un résine phénolique aqueux de la présente invention, un agent moussant fluorocarboné, un tensioactif et un acide de catalyseur aryl-sulfonique anhydre selon la présente invention. Les rapports des différents ingrédients sont comme indiqués ci-dessous. Les compositions préférées contiennent également un plastifiant et un capteur de formaldéhyde. La quantité de résine phénolique aqueux présent dans les compositions moussables de résine phénolique utilisé dans l'invention pour produire des mousses phénoliques essentiellement à cellules fermées peut varier dans de larges limites à condition que la quantité soit suffisante pour produire une telle mousse présentant une densité et une valeur de résistance à la compression com-



me souhaité. Généralement la quantité de résole phénolique présent dans la composition phénolique 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 en poids de résole phénolique est basé sur un résole phénolique actif à 100 %. Du fait que le résole est présent en solution aqueuse, la concentration réelle du résole doit être prise en considération lorsqu'on calcule combien de solution de résole aqueuse est introduite dans la composition de résole phénolique moussable.

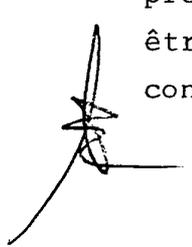
N'importe quel agent moussant convenable peut être utilisé. En choisissant celui-ci il faut se rappeler que le facteur k de la mousse phénolique est en relation directe avec le facteur k de l'agent moussant emprisonné dans la mousse phénolique. Bien que des agents moussant tels que le n-pentane, le chlorure 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 moussant fluorocarbonés. De plus, les agents moussants fluoro-carbonés 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 moussant fluorocarbonés préférés. Des exemples d'agents moussants fluorocarbonés convenable 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 trichloromonofluorométhane et de 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane. Il est particulièrement préférable que le rapport molaire de trichloromonofluorométhane 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 essentiellement à cellules fermées 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. 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 alkylphénols 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 document 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 diméthylsiloxo bloquées en position finale par des unités monométhylsiloxo et/ou triméthylsiloxo 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.

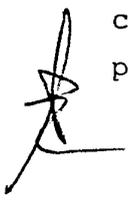
Le tensioactif utilisé dans la composition moussable peut être un tensioactif simple ou un mélange



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.

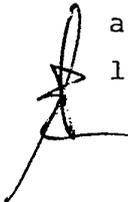
Le tensioactif peut être mélangé séparément au résole phénolique, à l'agent gonflant et au catalyseur pour former une composition de résole phénolique moussable ou il peut être mélangé avec le résole phénolique ou avec l'agent gonflant avant leur mélange avec les autres constituants. D'une autre manière, 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 ruptures et les perforations lorsqu'une telle quantité d'eau est initialement 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.

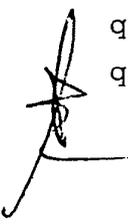
Comme mentionné précédemment, l'acide aryl-sulfonique anhydre de la présente invention exerce un effet double. L'acide aryl-sulfonique anhydre expulse une partie de l'eau du résole phénolique, ce qui permet la formation d'une mousse phénolique sans ruptures ou perforations provoquées par l'eau. L'acide 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 ou de ruptures provoquées par l'eau 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 xylène-sulfonique. Des qualités commerciales de mélanges d'acide toluène-sulfonique anhydre et d'acide xylène-sulfonique 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 toluène-sulfonique 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.

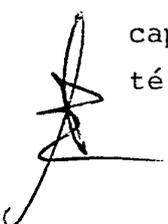
Des exemples de certains acides aryl-sulfoniques qui sont apparus non utilisables du fait qu'ils ne modifient pas de manière suffisante la compatibilité résole/eau sont les acides phénol-sulfonique, phénol-sulfonique substitué, xylénol-sulfonique, xylénol-sulfonique substitué et dodécyl-benzène-sulfonique.

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 ou de vulcaniser suffisamment rapidement le résole phénolique. La limite supérieure de la quantité d'acide sulfonique anhydre utilisée est déterminée 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'isophtalate 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.

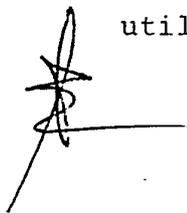
Les valeurs des différentes propriétés des résoles phénoliques et de la mousse phénolique produite à partir de ceux-ci, sauf indications contraires, ont été déterminés par les méthodes suivantes.

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 résole était à 25 °C et l'aiguille a été choisie pour donner une lecture à proximité du milieu de l'échelle à 20 tours/mi-nute. L'aiguille n° 5 a été utilisée pour la plupart des mesures (normes américaines ASTM D 2196).

Le pH du résole 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).

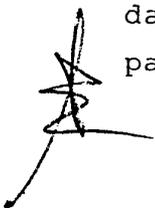
La teneur de phénol dans le résole a été mesurée en utilisant une détermination spectrophométrique infrarouge. La détermination infrarouge a été effectuée en utilisant un spectrophotomètre infrarouge à enregistrement



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 résole phénolique dans l'acétone à 14,40 microns. La teneur en phénol de l'échantillon de résole 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 résole phénolique a été déterminée par la méthode au chlorhydrate d'hydroxylamine. La méthode générale comporte la dissolution d'échantillons de résole 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 titré 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 résôle 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 résôle (g)</u>	<u>Solution d'échan- tillon 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 et une aiguille sèches convenables, 1 ou 2 ml d'échantillon devant être testés sont prélevés par la seringue et rejetés 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 .

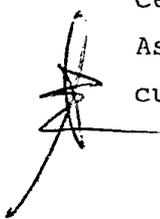
V_2 = volume auquel l'échantillon dissous a été
dilué en ml .

V_1 = volume de l'échantillon titré en ml .

W = le poids de l'échantillon de résole 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 résole 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 Refractometer R401). Le système fonctionne avec le tétrahydrofurane (THF) comme solvant et à une vitesse d'écoulement de 2 ml/minute. L'échantillon de résole 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 résole. 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.

La présente invention trouve son utilité dans la production d'isolant thermique de résine phénolique pour de nombreux usages domestiques et industriels. L'invention est particulièrement avantageuse comme un procédé pour la production de mousses phénoliques présentant d'excellentes propriétés d'isolation au départ de compositions moussables basées sur des résines phénoliques produits à partir de phénol et de formaldéhyde relativement bon marché, de préférence sous forme de paraformaldéhyde. La mousse phénolique produite selon le procédé de l'invention présente non seulement un bon facteur initial k mais également maintient un bon facteur k , contrairement aux mousses phénoliques connues dans l'art antérieur. Par conséquent, le procédé de l'invention permet d'atteindre un but longtemps recherché, mais qui n'a pas été atteint jusqu'à présent, de produire une mousse phénolique présentant à la fois un bon facteur k initial et qui maintient un bon facteur k au départ de résines phénoliques telles que des résines simples phénolformaldéhyde et par conséquent représente un progrès important dans la technique de production de mousses phénoliques.

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 résine 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 jus-

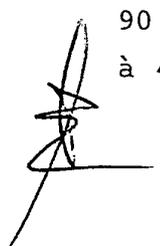


qu'à ce que une bulle d'environ 30 secondes soit obtenue. Les viscosités de bulle sont ensuite déterminées chaque 15 minutes jusqu'à ce qu'une viscosité de bulle d'environ 60 secondes soit observée. A la viscosité de bulle de 60 secondes, 14,57 g d'une solution d'acide formique à 90 % (0,285 moles) sont ajoutés au réacteur et le mélange réactionnel est refroidi à 55 °C. Lorsque la température du réacteur atteint 55 °C, 190 g Morflex 1129 (isophtalate 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 résole obtenu présente une viscosité Brookfield de 6.600 cps à 25 °C. Le résole 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 résole phénol-formaldéhyde selon la présente invention présentant un rapport molaire de formaldéhyde au phénol de 2:1 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 réséole obtenu présente une viscosité Brookfield de 7.400 à 25 °C. Le réséole contient 3,2 % de phénol libre, 3,5 % de formaldéhyde libre et 14,6 % d'eau. Le réséole 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 réséole phéno-formaldéhyde selon la présente

invention présentant un rapport molaire du formaldéhyde au phénol de 2:1 a été préparé au laboratoire en utilisant le procédé préféré 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 glasse) 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 phénol-catalyseur 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 stocké dans le réfrigérateur jusqu'au moment de l'utilisation. Le résolve obtenu présente une viscosité Brookfield de 6000 cps à 25 °C. Le résolve 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 résolve phénol-formaldéhyde selon la présente invention présentant un rapport molaire du formaldéhyde au phénol de 2:1 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 résole obtenu présente une viscosité Brookfield de 8700 à 25 °C. Le résole contient 3,7 % de phénol libre, 2,92 % de formaldéhyde libre et 15,6 % d'eau. Le résole 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.

Un résole phénolique présentant un rapport molaire de formaldéhyde au phénol de 2:1 a été préparé au laboratoire suivant la procédure indiquée dans l'exemple 3, à l'exception que la réaction a été terminée, le pH ajusté, le Morflex 1129 ajouté et la solution de résole a été refroidi lorsqu'une viscosité de bulle de 10 secondes a été obtenue.

Le résole obtenu présente une viscosité Brookfield de 850 cps à 25 °C. Le résole contient 4,1 % de phénol libre, 4,9 % de formaldéhyde libre et 14,0 % d'eau. Le résole présente un poids moléculaire moyen en poids de 519, un poids moléculaire moyen en nombre 400 et une dispersivité de 1,26.

Exemple 6.

Un résole de phénol-formaldéhyde selon la pré-

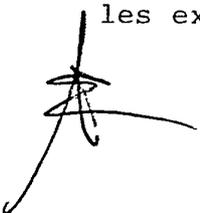
sente invention présentant un rapport molaire de formaldéhyde au phénol de 2:1 a été préparé au laboratoire dans un réacteur de 4 litres, pourvu de l'équipement indiqué dans les exemples 1 et 3. Au début, 2550 g de phénol à 90 % (24,4 moles) sont pesés et ajoutés au réacteur. Ensuite 1610 g de paraformaldéhyde à 91 % sont pesés et ajoutés au réacteur. Ce mélange phénolformaldéhyde est agité et chauffé à 70 °C. Pendant ce temps, tout en chauffant le mélange phénol-formaldéhyde, une solution de KOH à 45 % a été préparée. Lorsque la température atteint 70 °C, 1/6 de la solution de KOH est ajouté (7,6 g, 0,0611 moles). Après 10 minutes, un autre sixième de la solution de KOH est ajouté. Le reste du KOH est ajouté de la même manière et le mélange réactionnel développe son exothermie dans des conditions de reflux et en maintenant le reflux pendant 30 minutes. Le mélange réactionnel est refroidi à 78 °C et mis en réaction à cette température jusqu'à ce qu'une viscosité de bulle de 80 secondes soit réalisée. Le pH est ensuite réglé par l'addition de 18,7 g (0,336 moles) d'acide formique à 90 %. La solution de résole phénolique est ensuite refroidi à 65 °C et 190 gr de Morflex sont ajoutés et la solution est encore refroidie à 55 °C. La solution de résole est ensuite transférée dans un réservoir de stockage et maintenu réfrigérée jusqu'à son utilisation.

Le résole obtenu présente une viscosité Brookfield de 7500 cps à 25 °C. Le résole contient 2,4 % de phénol libre, 3,2 % de formaldéhyde libre, et 15,8 % d'eau. Le résole présente un poids moléculaire moyen en poids de 1055, un poids moléculaire moyen en nombre de 534 et une dispersivité de 1,98.

Exemple 7.

Un résole phénol-formaldéhyde selon la présente invention présentant un rapport molaire de formaldéhyde au phénol de 2:1 a été préparé au laboratoire en utilisant l'équipement et la procédure générale indiqués dans les exemples 1 et 3 avec les modifications suivantes.

Initialement, 1434 g de phénol à 90 % (13,73



moles) sont introduits dans un réacteur de 4 l. Ensuite, 1207 g de paillettes de paraformaldéhyde à 91 % (36,61 moles) sont amenés dans le réacteur. Ce mélange phénol-formaldéhyde est agité et chauffé à 78 °C. Simultanément, une solution de KOH à 45 % a été préparée et 35,53 g de cette solution de KOH à 45 % (0,285 moles) est ajouté à 478 g de phénol à 90 % (4,58 moles) et on agite ce mélange KOH-phénol. Le mélange KOH-phénol est ensuite introduit dans l'ampoule à robinet. Lorsque le mélange phénol-formaldéhyde atteint une température de 78 °C, le mélange KOH-phénol est ajouté goutte-à-goutte en une durée d'addition de 150 minutes. Le reste de la réaction est effectué selon l'exemple 3.

Le résole obtenu présente une viscosité Brookfield de 6000 cps à 25 °C. Le résole contient 3,2 de phénol libre, 3,2 % de formaldéhyde libre, et 15,1 % d'eau. Le résole présente un poids moléculaire moyen en poids de 1156, un poids moléculaire moyen en nombre de 543 et une dispersivité de 2,13.

Exemple 8

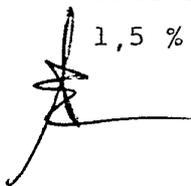
Un résole phénol-formaldéhyde a été préparé au laboratoire suivant la procédure indiquée dans l'exemple 3, à l'exception que le rapport molaire de formaldéhyde au phénol était de 1,6:1.

Le résole phénolique obtenu présente une viscosité Brookfield de 6.200 cps à 25 °C. Le résole contient 1,5 % de phénol libre, 3,7 % de formaldéhyde libre et 16 % d'eau. Le résole présente un poids moléculaire moyen en poids de 1248, un poids moléculaire moyen en nombre 532,6 et une dispersivité de 2,36.

Exemple 9.

Un résole phénol-formaldéhyde a été préparé au laboratoire suivant la procédure indiquée dans l'exemple 3, à l'exception que le rapport molaire de formaldéhyde au phénol était de 2,4:1.

Le résole phénolique obtenu présente une viscosité Brookfield de 6.400 cps à 25 °C. Le résole contient 1,5 % de phénol libre, 6,7 % de formaldéhyde libre et



18,8 % d'eau. Le résôle présente un poids moléculaire moyen en poids de 1030, un poids moléculaire moyen en nombre 561 et une dispersivité de 1,85.

Exemple 10.

Un résôle phénol-formaldéhyde a été préparé au laboratoire suivant la procédure indiquée depuis la colonne 29, ligne 15 pour résôle N° III des brevets américains 4.176.106 et 4.176.216.

Le résôle contient 7,3 % de formaldéhyde, 5,6 % de phénol et 7,9 % d'eau. 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.

Exemple 11.

Un résôle phénol-formaldéhyde a été préparé selon l'exemple 10. Après que le résôle a été préparé, la teneur en eau a été réglée à 16 %. Ensuite le résôle a été chauffé à 68-70° C et maintenu à cette température jusqu'à ce qu'une viscosité de bulle 80 secondes soit obtenue. Le résôle obtenu contient 5,4 % de formaldéhyde, 2,3 % de phénol et 14,8 % d'eau. Le résôle présente un poids moléculaire moyen en poids de 882, un poids moléculaire moyen en nombre de 515,8 et une dispersivité de 1,72.

Exemple 12.

Un résôle phénolique a été préparé selon l'exemple 17 du brevet américain 3.953.645.

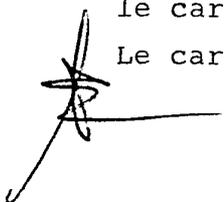
Le résôle obtenu contient 1,9 % de formaldéhyde, 8,8 % de phénol et 10,8 % d'eau. Le résôle présente un poids moléculaire moyen en poids de 2295, un poids moléculaire moyen en nombre de 590 et une dispersivité de 3,89.

Exemple 13.

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 des 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 moussant 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/m³ (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.

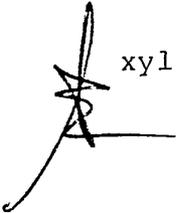
TABLEAU I

<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 14.

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 mélangé 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 :

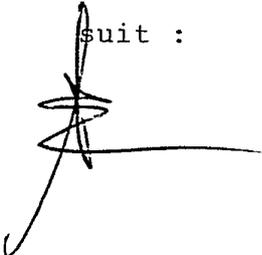


TABLEAU II

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.

Une mesure de pression, effectuée dans la cavité de vulcanisation après environ 30 minutes au cours du déplacement à environ 3/4 du chemin depuis l'entrée de la cavité de vulcanisation, indique une pression manométrique produite par la mousse dans la cavité de l'ordre de 0,28 à 0,49 kg/cm².

Les mesures de température de la mousse juste après la sortie de la cavité de vulcanisation ont été effectuées quatre fois au cours de l'essai et varient de 72 à 82 °C.

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. Ceci est également indiqué par les valeurs de facteur k qui indiquent que le composé fluorocarboné est emprisonné dans les cellules.

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 15.

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 prémélange 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 tempé-

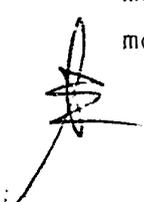

re de 10-13 °C. Ensuite, 66 g du mélange catalytique d'acide phénol-sulfonique et d'acide méthane-sulfonique dans un rapport pondéral de 5/3 contenant 23 % en poids d'eau a été pesé dans un bécher et refroidi à 4-6 °C. Le catalyseur acide a été mélangé dans la boîte avec le résole phénolique, l'agent 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 16.

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 13.

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-5340). Ce mélange d'agent gonflant fluorocarboné a été mis dans un bain de glace et refroidi à environ 10-20 °C. Ensuite 71,6 parties (237,8 g) d'un résôle phénolique aqueux préparé comme dans l'exemple 3 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-5340 et 3 parties (10 g) d'urée. Le prémélange agent gonflant fluorocarboné/tensioactif a été mélangé avec le prémélange résôle phénolique/tensioactif. Le mélange de résôle phénolique, d'agent gonflant et de tensioactif a été refroidi dans un bain à une température de 10-13 °C. Ensuite 12 parties (39,8 g) d'acide aryl-sulfonique anhydre comportant 65 % en poids d'acide toluène-sulfonique et 35 % en poids d'acide xylène-sulfonique sont pesés dans une seringue et refroidis à 4-6 °C. Le carton et le moule sont retirés du four. Le mélange d'acide toluène/xylène-sulfonique anhydre est ensuite mélangé avec le mélange de résôle phénolique, d'agent gonflant et de tensioactif à une vitesse élevée pendant 10 à 15 secondes. Ensuite 210 g de la composition moussable de résôle phénolique finale a été versée 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 vulcanisée contient 100 % de cellules fermées lorsqu'on effectue la mesure à l'aide du pycno-



mètre à air selon le test 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 0,14 avant l'établissement de l'équilibre. Le SEM de cette mousse est représenté à la figure 9. Le SEM indique clairement que les parois cellulaires sont épaisses et exemptes de ruptures, fissurations et perforations. Ceci est également illustré par les valeurs de facteur k qui indiquent que l'agent gonflant fluorocarboné est emprisonné dans les cellules. Les valeurs de facteur k de la mousse au cours du vieillissement sont représentées dans le tableau qui suit et indiquent que l'agent gonflant est emprisonné dans la mousse.

<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 17.

Une mousse phénolique a été préparée selon la procédure indiquée dans l'exemple 16 à l'exception que le résole phénolique qui a été utilisé est le résole phénolique préparé comme dans l'exemple 4.

Le SEM de cette mousse est représenté à la figure 10. Le SEM indique que les parois cellulaires sont exemptes de fissurations, perforations et ruptures. Le facteur k initial de cette mousse était de 0,120 ce qui indique que la mousse a emprisonné l'agent gonflant.

Exemple 18.

Une mousse phénolique a été préparée selon la procédure indiquée dans l'exemple 16 à l'exception que le résole phénolique qui a été utilisé est le résole phénolique préparé comme dans l'exemple 5.

Le SEM de cette mousse est représenté à la figure 11. Le SEM indique qu'une partie des parois cellulaires sont rompues et que certaines des parois cellulaires sont minces et fissurées. Cet exemple illustre la

nécessité d'avoir un résole avec des caractéristiques de poids moléculaire selon la présente invention. Cette mousse présente un facteur k initial de 0,22.

Exemple 19.

Une mousse phénolique a été préparée selon la procédure indiquée dans l'exemple 16 à l'exception que le résole phénolique qui a été utilisé est le résole phénolique préparé comme dans l'exemple 6.

Le SEM de cette mousse est représenté à la figure 12. Le SEM indique que les parois cellulaires sont essentiellement exemptes de fissures, ruptures et perforations. La mousse présente un facteur k initial de 0,138 et un facteur k après 90 jours de 0,138 ce qui indique que l'agent gonflant a été emprisonné dans la mousse.

Exemple 20.

Une mousse phénolique a été préparée selon la procédure indiquée dans l'exemple 16 à l'exception que le résole phénolique qui a été utilisé est le résole phénolique préparé comme dans l'exemple 7.

Le SEM de cette mousse est représenté à la figure 13. Le SEM indique que les parois cellulaires sont exemptes de fissures, ruptures et perforations. La mousse présente un facteur k après 180 jours de 0,118 ce qui indique clairement que la mousse a emprisonné l'agent gonflant.

Exemple 21.

Une mousse phénolique a été préparée selon la procédure indiquée dans l'exemple 16 à l'exception que le résole phénolique qui a été utilisé est le résole phénolique préparé comme dans l'exemple 8.

Le SEM de cette mousse est représenté à la figure 14. Le SEM indique que des parois cellulaires sont brisées ou fines et fissurées. La mousse présente un facteur k initial de 0,22 ce qui indique qu'aucun agent gonflant n'a été emprisonné dans la mousse.

Exemple 22.

Une mousse phénolique a été préparée selon la procédure indiquée dans l'exemple 16 à l'exception que le

résolle phénolique qui a été utilisé est le résolle phénolique préparé comme dans l'exemple 9.

Le SEM de cette mousse est représenté à la figure 15. Le SEM indique que de nombreuses parois cellulaires sont rompues. La mousse présente un facteur k initial de 0,206 et un facteur k après 30 jours de 0,224 ce qui indique que très peu d'agent gonflant a été initialement emprisonné et que même cette petite quantité a été perdue au cours du temps.

Exemple 23.

Une mousse phénolique a été préparée selon la procédure indiquée dans l'exemple 16 à l'exception que le résolle phénolique qui a été utilisé est le résolle phénolique préparé comme dans l'exemple 10.

Le SEM de cette mousse est représenté à la figure 16. Le SEM indique que de nombreuses parois cellulaires sont rompues même si un moule clos a été utilisé. Ceci illustre la nécessité d'utiliser un résolle ayant les poids moléculaires et la dispersivité de cette invention pour obtenir une mousse exempte de ruptures, même dans un moule clos. 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 16 à l'exception que le résolle phénolique qui a été utilisé est le résolle phénolique préparé comme dans l'exemple 11.

Le SEM de cette mousse est représenté à la figure 17. Le SEM indique que les parois cellulaires sont exemptes de fissures, ruptures et perforations. La mousse présente un facteur k initial de 0,127 et un facteur k après 30 jours de 0,118. Cet exemple illustre que le procédé de préparation du résolle n'a pas d'importance pour autant que les poids moléculaires et la dispersivité souhaitées sont obtenues.

Exemple 25.

Une mousse phénolique a été préparée selon la procédure indiquée dans l'exemple 16 à l'exception que le

résole phénolique qui a été utilisé est le résole phénolique préparé comme dans l'exemple 12.

Le SEM de cette mousse est représenté à la figure 18. Le SEM indique que la plupart des parois cellulaires sont rompues. La mousse présente un facteur k initial de 0,25. Cet exemple illustre la nécessité d'utiliser initialement du phénol dans la préparation du résole phénol-formaldéhyde.

Exemple 26.

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

La mousse a été préparée à partir de ce résole suivant les procédures indiquées pour l'exemple 16.

Le SEM de cette mousse est représenté à la figure 19. Le SEM indique que les parois cellulaires sont exemptes de fissures, ruptures et perforations. Cet exemple illustre l'intérêt d'utiliser les résoles préférés. Cette mousse présente un facteur k de 0,121.

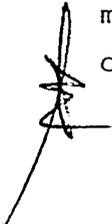
Exemple 27.

Une mousse phénolique a été préparée au laboratoire en utilisant le moule illustré dans la figure 1A et 1B.

Le moule est fait de barres d'aluminium d'une épaisseur de $\frac{1}{2}$ " pour les côtés et de plaques d'aluminium d'une épaisseur de $\frac{1}{4}$ " pour le couvercle et le fond et les dimensions initiales sont celles indiquées pour l'exemple 13. 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. Le résole tel que livré contient 7 % en poids d'eau. 5 % supplémentaires en poids d'eau sont ajoutés pour conférer au résole une teneur en eau de 12 % en poids. Cette résine présente un poids moléculaire moyen en poids de 674, un poids moléculaire

laire moyen en nombre de 398,5 et une dispersivité de 1,69.

Le moule a été revêtu d'un agent démoulant et préchauffé dans un four à 65 °C. Une pièce de carton ondulé présentant les dimensions indiquées dans l'exemple 16 a été préchauffée 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-trifluoroéthane) constituant l'agent gonflant fluorocarboné a été prémélangé avec un mélangeur à air à grande vitesse (3000 tours/minute) avec une partie (3,3 g) de tensioactif silicone (Union Carbide L-7003). Ce mélange d'agent gonflant fluorocarboné a été mis dans un bain de glace et refroidi à environ 10-13 °C. Ensuite 76,6 parties (254,3 g) du résôle phénolique sont mélangées dans un mélangeur à air à grande vitesse avec 2,4 parties (8,0 g) de tensioactif silicone L-7003. Le prémélange d'agent gonflant fluorocarboné/tensioactif est ensuite mélangé avec le prémélange résôle phénolique/tensioactif. Ce mélange de résôle phénolique, d'agent gonflant et de tensioactif est refroidi dans un bain de glace à 10-13 °C. Ensuite 10 parties d'un mélange anhydre acide toluène-sulfonique/acide xylène-sulfonique (ULTRA-TX acid produit par Witco Chemical) ont été pesées dans une seringue et refroidis à 5-7 °C. Le carton et le moule sont ensuite retirés du four. Le catalyseur d'acide aryl-sulfonique anhydre est ensuite ajouté au mélange de résôle phénolique, d'agent gonflant et de tensioactif à une grande vitesse pendant 10 à 15 secondes. Ensuite 210 g de la composition moussable de résôle phénolique finale est immédiatement versée sur le carton en une 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 est 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. Cette mousse a un facteur k de 0,22. La photomicrographie électronique de balayage de cette mousse phénolique est représentée à la figure 20. Le SEM indique que la mousse a des parois cellulaires qui sont essentiellement exemptes de perforations. Cependant le SEM indique également qu'un grand nombre de parois cellulaires sont rompues ou sont très fines avec des fissures. Cet exemple illustre la nécessité d'utiliser des résoles ayant les poids moléculaires élevés et la dispersivité élevée de la présente invention.

Exemple 28.

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 13.

Le moule reçoit un revêtement d'agent de démou-
lage et est préchauffé dans un four à 65 °C. Une pièce de carton ondulé sèche de la dimension indiquée dans l'exemple 13 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 (trichloro-monofluorométhane/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 3 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 a été immédiatement versée 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. Une mousse vulcanisée contenant 100 % de cellules fermées a été mesurée 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 21. Le SEM indique que les parois cellulaires sont essentiellement exemptes de fissures, ruptures et perforations ce qui est également confirmé par les valeurs du facteur k.

Exemple 29.

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'alu-

minium 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 13.

Le moule a reçu un revêtement d'agent de démoulage et a été préchauffé dans un four à 65 °C. Une pièce de carton ondulé sèche de la dimension indiquée dans l'exemple 13 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 versées 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 22 et indique que les parois cellulaires sont exemptes de fissures, ruptures et perforations.

Exemple 30.

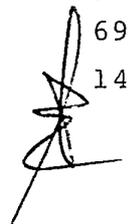
Une mousse phénolique a été préparée selon la procédure indiquée dans l'exemple 29 à l'exception que l'on a utilisé de l'acide xylène-sulfonique anhydre liquide. Le SEM de cette mousse est représenté à la figure 23 et indique clairement que les parois cellulaires sont essentiellement exemptes de fissures, ruptures et perforations. Cette mousse présente un facteur initial k de 1,158.

Exemple 31.

Une mousse phénolique a été préparée selon la procédure indiquée dans l'exemple 29 à l'exception que de l'acide diéthylbenzène-sulfonique anhydre a été utilisé. Le SEM de cette mousse est représenté à la figure 25 et indique clairement que les parois cellulaires sont essentiellement exemptes de fissures, ruptures et perforations. 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 32.

Une mousse phénolique a été préparée selon la procédure indiquée dans l'exemple 29 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 25 et 26. La figure 25 indique que les parois cellulaires de la mousse contiennent des perforations. L'importance du nombre de perforations est représentée par la figure 26 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 33.

Une mousse phénolique a été préparée selon la procédure indiquée dans l'exemple 32 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 27. La figure 27 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 34.

Une mousse phénolique a été préparée selon la procédure indiquée dans l'exemple 32 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 28 et indique clairement que les parois cellulaires sont non seulement exemptes de perforations mais sont exemptes également de parois cellulaires rompues ou fis-

surées. Cette mousse présente un facteur initial k de 0,120.

Exemple 35.

Une mousse phénolique a été préparée selon la procédure indiquée dans l'exemple 13 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 29 qui indique clairement la présence 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 36.

Une mousse phénolique a été préparée selon la procédure indiquée dans l'exemple 13 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 30 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 37.

Une mousse phénolique a été préparée selon la procédure indiquée dans l'exemple 29 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 1 et indique qu'il y a des perforations dans les parois cellulaires. 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 pour emprisonner l'agent gonflant.

Exemple 38.

Une mousse phénolique a été préparée selon la procédure indiquée dans l'exemple 37 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 32 et indique que les parois cellulaires sont exemptes de fissures, ruptures et perforations. La mousse présente un facteur k initial de 0,142 et un facteur k après 90 jours de 0,144.

Exemple 39.

Une mousse phénolique a été préparée selon la procédure indiquée dans l'exemple 16 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 33. La figure 33 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 40.

Une mousse phénolique a été préparée selon l'exemple 16 à l'exception que le résole a été préparé selon l'exemple 3 et que le rapport des ingrédients est comme dans l'exemple 17.

Le SEM de cette mousse est représenté à 200 x à la figure 34 et à 400 x à la figure 35. Les figures 34 et 35 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 27 et 33 indiquent également la différence dans les ruptures provoquées par l'absence de pression de restriction et la rupture provoquée par l'eau ou la rupture provoquée par des résines trop réactives.



REVENDEICATIONS

1. Composition de résôle phénolique moussable améliorée contenant au moins un résôle phénol-formaldéhyde aqueux, un tensioactif et un catalyseur acide caractérisée en ce qu'elle contient un résôle de phénol-formaldéhyde ayant un rapport molaire du formaldéhyde au phénol de l'ordre d'environ 1,7:1 à environ 2,3:1, un poids moléculaire moyen en poids supérieur à 800, un poids moléculaire moyen en nombre supérieur à 350, et une dispersivité supérieur à 1,7 et en ce que le catalyseur acide est un acide aryl-sulfonique anhydre ayant un pKa inférieur à environ 2,0 et qui réduit la compatibilité du résôle phénolique avec l'eau de manière suffisante pour empêcher les perforations et ruptures des parois cellulaires de la mousse phénolique préparées à l'aide de cette composition.

2. Composition de résôle phénolique moussable améliorée selon la revendication 1 caractérisée en ce que le résôle phénolique présente un poids moléculaire moyen en poids compris entre 950 et 1500.

3. Composition de résôle phénolique moussable améliorée selon la revendication 1 ou 2 caractérisée en ce que le résôle phénolique présente un poids moléculaire moyen en nombre compris entre environ 400 et environ 600.

4. Composition de résôle phénolique moussable améliorée selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que le résôle phénolique présente une dispersivité de l'ordre d'environ 1,8 à 2,6.

5. Composition de résôle phénolique moussable améliorée selon l'une quelconque des revendication 1 à 4 caractérisée en ce que l'acide aryl-sulfonique anhydre est choisi parmi l'acide benzène-sulfonique, l'acide toluène-sulfonique, l'acide xylène-sulfonique ou des mélanges de ceux-ci.

6. Composition de résôle phénolique moussable améliorée selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 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.

7. Composition de résole phénolique moussable améliorée selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisée en ce que le résole phénol-formaldéhyde présente un rapport molaire du formaldéhyde au phénol de l'ordre d'environ 1,75:1 à environ 2,25:1.

8. Composition de résole phénolique moussable améliorée selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisée en ce que le résole phénol-formaldéhyde présente un rapport molaire du formaldéhyde au phénol de l'ordre d'environ 2:1.

9. Procédé amélioré pour la préparation d'une mousse phénolique caractérisé en ce qu'on prépare une composition de résole phénolique moussable comportant au moins un résole phénol-formaldéhyde aqueux, un tensio-actif et un agent moussant et un catalyseur acide et en ce que ladite composition est soumise à un moussage et à une vulcanisation dans un moule essentiellement clos caractérisé en ce qu'on utilise un résole de phénol-formaldéhyde ayant un rapport molaire du formaldéhyde au phénol de l'ordre d'environ 1,7:1 à environ 2,3:1, un poids moléculaire moyen en poids supérieur à 800, un poids moléculaire moyen en nombre supérieur à 350, et une dispersivité supérieur à 1,7 et en ce que le catalyseur acide est 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 préparées à l'aide de cette composition.

10. Procédé amélioré selon la revendication 9 caractérisé en ce que le résole phénolique présente un poids moléculaire moyen en poids compris entre 950 et 1500.

11. Procédé amélioré selon la revendication 9 ou 10 caractérisé en ce que le résole phénolique présente une dispersivité de l'ordre d'environ 1,8 à 2,6.



12. Procédé amélioré selon l'une quelconque des revendications 9 à 11 caractérisé en ce que l'acide aryl-sulfonique anhydre est choisi parmi l'acide benzène-sulfonique, l'acide toluène-sulfonique, l'acide xylène-sulfonique ou des mélanges de ceux-ci.

13. Procédé amélioré selon l'une quelconque des revendications 9 à 12 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.

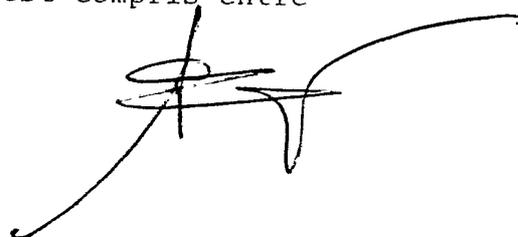
14. Procédé amélioré selon l'une quelconque des revendications 9 à 13 caractérisé en ce que le résole phénol-formaldéhyde présente un rapport molaire du formaldéhyde au phénol de l'ordre d'environ 1,75:1 à environ 2,25:1.

15. Procédé amélioré selon l'une quelconque des revendications 9 à 14 caractérisé en ce que le résole phénol-formaldéhyde présente un rapport molaire du formaldéhyde au phénol de l'ordre d'environ 2:1.

16. Mousse phénolique produite par le procédé d'une quelconque des revendications 9 à 15.

17. Mousse phénolique présentant une structure cellulaire uniforme dans laquelle les parois cellulaires sont exemptes de perforations, essentiellement exemptes de ruptures et qui présentent un facteur k inférieur à 0,15, ladite mousse phénolique maintenant ce facteur k au cours du temps.

18. Mousse phénolique selon la revendication 17 caractérisée en ce que le facteur k est compris entre 0,10 et 0,13.



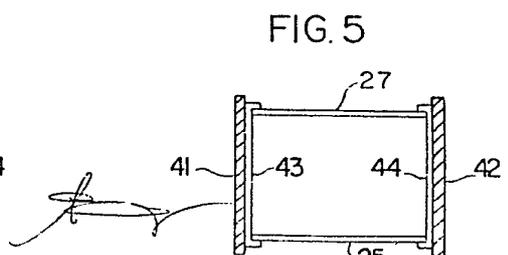
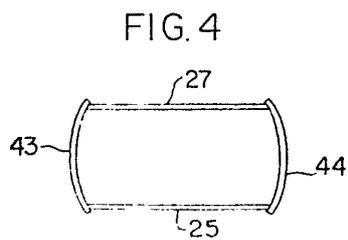
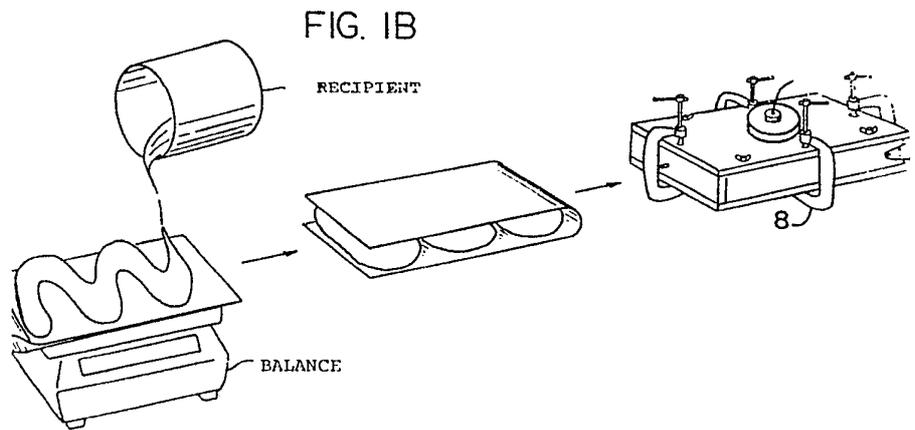
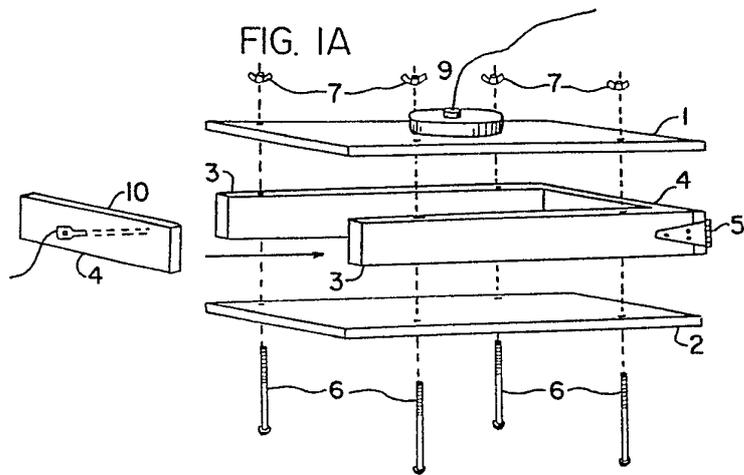


FIG. 2

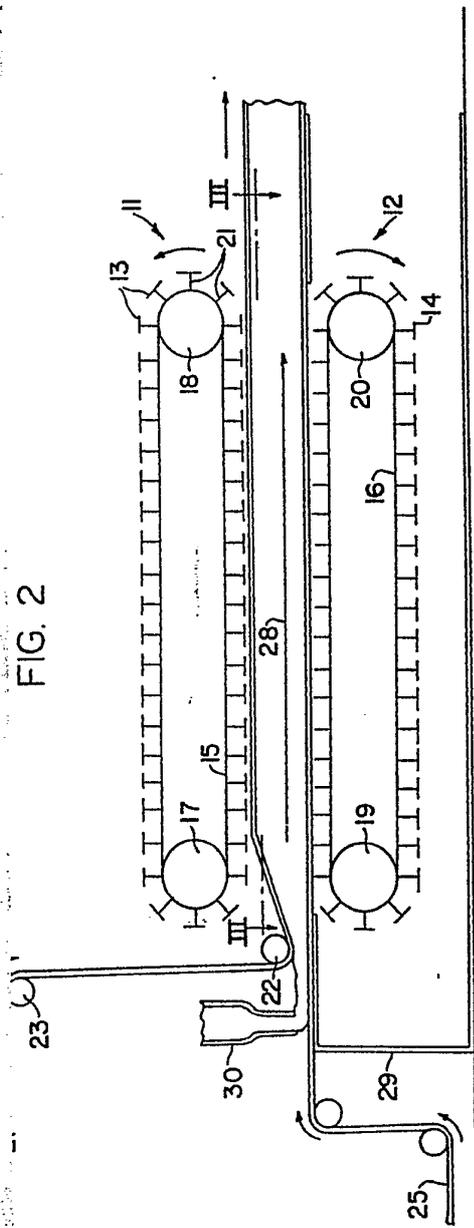


FIG. 3

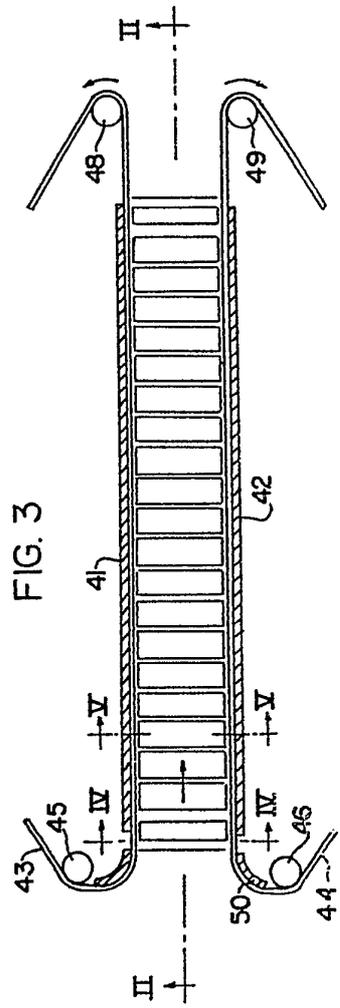




Fig. 6

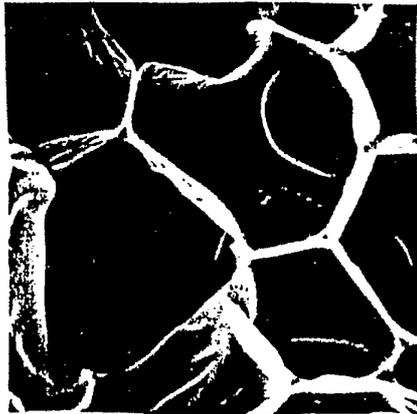


Fig. 7

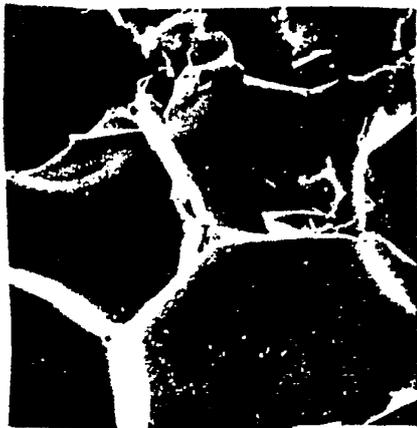


Fig. 8

[Handwritten signature]



Fig. 9



Fig. 10



Fig. 11

[Handwritten signature]



Fig. 12



Fig. 13



Fig. 14

[Handwritten signature]

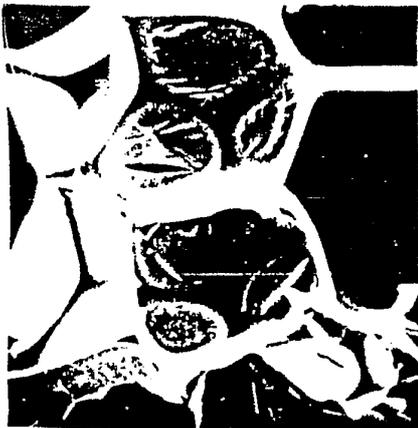


Fig. 15



Fig. 16



Fig. 17

[Handwritten signature]



Fig. 18



Fig. 19



Fig. 20



Fig. 21



Fig. 22



Fig. 23

A handwritten signature or mark, possibly a stylized name or initials, located in the lower right corner of the page. The lines are dark and fluid, suggesting a pen or fountain pen.



Fig. 24



Fig. 25



Fig. 26

[Handwritten signature]



Fig. 27



Fig. 28



Fig. 29

[Handwritten signature]



Fig. 30



Fig. 31



Fig. 32

[Handwritten signature]