

P. 57 :

Refª 5.202

145506

16



16 AGOS. 1939

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años
a nombre de la Sociedad Gebr. de Trey Aktiengesellschaft, entidad de nacionalidad suiza, establecida en
Nürnbergstr. 19, Zurich, SUIZA, por
"UN PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR RESINAS
"ARTIFICIALES ENDURECIBLES ".

=====:

Desde los trabajos de Wurtz, Ann. Chim., Phys. 69, 334 (1863), se sabe que el óxido de etileno, tratado con ácido acético o con anhídrido acético, no dá solamente diacetato glicólico, sino que se forman diacetatos del óxido polietilénico.

En la patente polaca número 24.790 del 24.2.1936, se describió la reacción entre el anhídri-

16 AG



145506

10

do del ácido ftálico y la epíclorhidrina, que tiene lugar bajo la influencia de un catalizador como la trietanolamina. Por esta reacción se pueden obtener resinas solubles o insolubles.

15

Al propio tiempo, también por los trabajos de Staudinger: "Ueber hochpolymere Verbindungen", B. 62, 2.395 (1929) se sabe también que el óxido de etileno puede polimerizarse bajo la acción de diversos reactivos, especialmente básicos.

20

Patentes en este mismo sentido son la patente alemana 575.750 y la patente inglesa 477.843.

25

En estas patentes se describe especialmente la polimerización de derivados del óxido de etileno, que contienen el grupo glícido. De este modo se producen sólo resinas no endurecibles.

30

El objeto del presente invento es la obtención de resinas artificiales endurecibles. Según el invento las mismas se obtienen condensando un derivado del óxido de etileno, que contenga uno o varios grupos de este óxido y que no esté polimerizado o a lo sumo lo esté parcialmente, con el anhídrido de un ácido orgánico dibásico o polibásico.

35

Por ejemplo, un derivado del óxido de etileno que contenga el grupo de este óxido sólo una vez en la molécula, puede combinarse con el anhídrido de un ácido orgánico polibásico, por ejemplo, por lo menos tribásico. El derivado de óxido de etileno y el anhídrido ácido, pueden ser o bien monomoleculares o ya parcialmente polimerizados.

40

También un derivado de óxido de etileno que contenga en la molécula dos o más veces el grupo



145506

de dicho óxido, puede combinarse con el anhídrido de un ácido orgánico dibásico o polibásico. También en este caso el derivado del óxido de etileno y el anhídrido ácido pueden ser monomoleculares o polimoleculares.

Como ejemplos de cuerpos que pueden usarse para estas síntesis, citaremos los siguientes:

a) Derivados del óxido de etileno: las combinaciones que se forman por reacción de fenoles y epiclorhidrina en soluciones alcalinas. Como fenoles monovalentes pueden emplearse fenol, cresoles, natosles y sus derivados de sustitución nuclear como fenoles divalentes la hidroquinona, la resorcina y los productos de condensación de fenoles con quetonas alifáticas, arilalifáticas, arílicas, y cíclicas, como, por ejemplo, difenilolpropano.

b) Como anhídridos ácidos pueden emplearse los anhídridos de todos los ácidos ibásicos, como el succínico, el maleínico, el ftálico y sus productos de sustitución nuclear, lo mismo que ácidos hidrotálicos. Pueden también emplearse los anhídridos ácidos que pueden formarse por diensíntesis por ejemplo los anhídridos ácidos que se producen del glicérido del ácido eleosteárico y el ácido maleínico, y también los del anhídrido del ácido maleínico más terpineno o limoneno u otros hidrocarburos terpénicos no saturados. También pueden emplearse anhídridos ácidos polimerizados, como el anhídrido del ácido poliadipínico, el anhídrido del ácido polisebacínico, ecetera.

En general el procedimiento se compone de dos fases distintas, y eventualmente tres:

1) Se deja reaccionar con epiclorhidrina un fenol en solución alcalina, acuosa o alcohólica.



145506

Así se obtienen un derivado del óxido de etileno, que puede ser monomolecular o polimolecular, según los fenoles usados y las condiciones de trabajo aplicadas. También puede dejarse reaccionar un fenol con adiclorhidrina en presencia de dos mol, de NaOH, lo cual conduce directamente al derivado del óxido de etileno. En caso de un polifenol se emplean varias mol de NaOH. Por lavado o solución y filtrado se separan los cloruros así formados y el producto se libera de los disolventes o del agua por calentamiento, eventualmente en el vacío. Quedan como residuo sustancias cristalinas o resinosas.

2) En la segunda fase, las sustancias que se han formado durante la primera se condensan con el anhídrido ácido. Los productos fundidos se mezclan entre sí y se mantienen a una temperatura determinada hasta que muestren las deseadas propiedades. La temperatura y la duración varían según el material que se emplee y las propiedades que se desean. También es posible no realizar la reacción de una vez hasta el final, sino interrumpirla en un momento determinado y no practicar hasta después el completo endurecimiento. De esta manera se obtienen productos adecuados para artículos fundidos y prensados. Aquí podemos mencionar la ventaja especial de que este endurecimiento se puede hacer en moldes abiertos a temperaturas elevadas, por que en esta reacción no se forman sustancias volátiles que pudieran determinar la formación de burbujas.

3) Eventualmente puede prepararse un anhídrido ácido especial, por ejemplo, por la diensíntesis entre el anhídrido del ácido maleínico y el



110 aceite de madera chino, o el anhídrido del ácido maleínico y terpineno.

E J E M P L O S

115 1) 94 gramos de fenol se disuelven en una mol de lejía sódica al 15%. Todo ello se calienta a 60-80° agitando, y al cabo de una hora se añade a gotas media mol (47 gramos) de epiclorhidrina, agitando sin cesar. Se agita una hora más, se deja enfriar y se lava para libertar de cloro. El producto separado se deshidrata luego al baño de maría, eventualmente en el vacío. Al producto fundido se le añade la sustancia que se ha formado condensando 100 gramos de anhídrido del ácido maleínico con 300 gramos de aceite de madera chino en solución de toluol, se agita y se mantiene durante una hora a 120°. Después de enfriar queda una resina dura soluble en acetona y benzol. Calentando durante 20 minutos a 170° C la resina se vuelve infusible e insoluble.

120 2) Se disuelven 110 gramos de resolcina en dos mol, de lejía sódica al 20%, se calienta a 65° y durante media hora se añaden a gotas 94 gramos de epiclorhidrina agitando constantemente y luego se prosigue como en el primer ejemplo. Al producto deshidratado se le añade la sustancia producida por condensación de 132 gramos de terpineno con 98 gramos de anhídrido del ácido maleínico. Se calienta 30 minutos a 110° C, se deja enfriar y se pulveriza. Se produce una resina dura y elástica, que por calentamiento durante una hora a 150° C se vuelve insoluble e infusible.

135 3) En dos mol, de lejía sódica al 15% se disuelven 228 gramos de difenilolpropano y se



145 caliente a 65° C, A esta solución se añaden a gotas durante una hora 185 gramos de epíclorhídrica, agitando sin cesar y a la misma temperatura, Se forma primero una resina blanda, que se endurece cada vez más. Cuando se alcanza la consistencia deseada, se lava la resina para libertarla de cloro. También se puede disolver la resina en acetona y filtrar las sales separadas. Luego se deshídrata la resina (eventualmente libre de los disolventes), Queda una resina dura de ligero color amarillento. Punto de fusión aproximadamente unos 75° C. Luego esta resina se funde, y a 155 120° C se le añaden 140 gramos de anhídrido del ácido ftálico fundido. Se mantiene la temperatura una hora más a 120° C y se deja enfriar; se produce una resina ligeramente amarillenta, que en 30 minutos a 170° C se vuelve infusible e insoluble. La resina no endurecida es soluble en acetona, cloroformo y benzol alcohólico al 1; 4, e insoluble en agua, benzol, alcohol y tetracloruro de carbono.

165 4) 300 gramos de la resina obtenida de difenilolpropano y epíclorhídrica según el ejemplo 3) se mezclan después de la deshídratación con 125 gramos de anhídrido del ácido poliadiptínico. Se mantiene la temperatura a 130° durante una hora y se deja enfriar. Se obtiene 170 una resina que se endurece en hora y media a 150° C y que es bastante elástica.

175 Las resinas no endurecidas son productos que se ablandan entre 40 y 80°. Comúnmente son solubles en acetona, cloroformo, alcohol y benzol 1:4; en tetracloruro de carbono y benzol son poco solubles o insolubles. Se endurecen rápidamente a temperaturas entre 150 y 170°.



Las sustancias endurecidas son duras, pero quebradizas, de color ligeramente amarillento a pardo. Son insensibles a la luz y al agua hasta 80° C. Son resistentes a la temperatura hasta 100° C y difícilmente combustibles. Se pueden trabajar muy bien, ya sea por la lima, el fresado, el torno, ecetera. Se adhieren extraordinariamente bien al vidrio, a la porcelana y a los metales, y son buenas sustancias aisladoras. Como se pueden endurecer en vasijas abiertas sin correr peligro de obtener piezas porosas, se pueden emplear muy bien para piezas de fundición. También pueden usarse como polvo prensado.

En su caso pueden las resinas colorearse en cualquier tono con colores orgánicos o inorgánicos. Se les pueden añadir también sustancias de relleno, como amianto, serrín, ecetera, y hasta medios plastificantes como el éster del ácido ftálico, benzoato bencílico, sipalina, ecetera.

Los productos obtenidos pueden emplearse para objetos fundidos y prensados, por ejemplo, bisutería, ecetera, artículos electrotécnicos, bolas de billar, y prótesis dentales. En forma de solución pueden usarse también como barnices, que se endurecen muy pronto y tienen gran poder adhesivo y buena resistencia.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Suiza el 23 de Agosto de 1938 bajo el número G. 44,923 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial.



16

145506

-o- N O T A -o-

Los puntos de Invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

215

1º - Un procedimiento para fabricar resinas artificiales, caracterizado por la condensación de un derivado del óxido de etileno, que contiene uno o más grupos de dicho óxido, con el anhídrido de un ácido orgánico bibásico o polibásico.

220

2º - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º, caracterizado por la condensación de un derivado del óxido de etileno, que contiene el grupo de este óxido sólo una vez en la molécula, con el anhídrido de un ácido orgánico por lo menos tribásico, no estando polimerizados el derivado y el anhídrido, o estándolo a lo sumo parcialmente.

225

3º - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º, caracterizado por la condensación de un derivado del óxido del etileno, que contiene el grupo de este óxido dos o más veces en la molécula, con el anhídrido de un ácido orgánico bibásico, no estando o estándolo sólo en parte el derivado y el anhídrido polimerizados.

230

235

4º - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º, caracterizado por la producción de un derivado del óxido de etileno por reacción de un fenol en solución alcalina, acuosa o alcoholica con epiclorhidrina.

240

5º - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º y 4º, caracterizado por el empleo de fenoles monovalentes como fenol, cresoles, naftoles o sus derivados de sustitución nuclear o feno-



les divalentes o polivalentes como hidroquinona resorcina o los productos de condensación de fenoles con quetonas alifáticas, arilalifáticas, arílicas y cíclicas.

6º - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º al 4º, caracterizado por el empleo de anhídridos de ácidos bibásicos, como ácido succínico, ácido maleínico, ácido ftálico o de sus productos de sustitución nuclear, o de ácidos hidrof-tálicos.

7º - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º, caracterizado por el empleo de anhídridos de ácidos obtenidos por diensíntesis, por ejemplo anhídridos de glicérido del ácido eleosteárico y ácido maleínico o de anhídrido del ácido maleínico y terpineno o limoneno u otros hidrocarburos terpénicos no saturados.

8º - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º, caracterizado por el empleo de anhídridos de ácidos polimerizados, como el anhídrido del ácido poliadipínico o del ácido polisebacínico.

9º - Un procedimiento para fabricar resinas artificiales endurecibles.

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

Esta Memoria consta de nueve hojas escritas por una sola cara.

Madrid 16 AGOS. 1939

F. A.

Alvaro de Elzabur

Por Poder

J. Ripa Alianza

Ch.