



1946

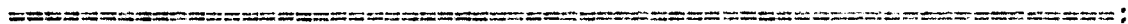
172239
ENE. 1946

172239

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCIÓN
EN
ESPAÑA
por VEINTE años

a nombre de WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 700, Braddock Avenue, East Pittsburgh, Pensilvania, ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA MANUFACTURA DE
"PRODUCTOS RESINOSOS".



El presente invento se refiere a la preparación de una resina de fenol-formaldehído la cual, cuando se ha solidificado por el calor, tiene un olor extremadamente débil. En particular, se refiere este invento a la preparación de productos de láminas o hechos en molde, que incorporen esta resina de fenol-formaldehído de débil olor para utensilios domésticos y objetos similares.

5



1946 . 172239

Es bien sabido que algunas resinas de fenol-aldehido tienen un olor extremadamente fuerte siendo su empleo, por lo tanto, poco conveniente para fabricar aparatos y utensilios destinados a alimentos o al uso doméstico. Con anterioridad han sido hechas algunas sugerencias con respecto a diferentes composiciones o revestimientos superficiales y otros artificios para reducir o limitar a un mínimo el olor que está presente en los productos resinosos de fenol-aldehido o que emana de los mismos. Si bien han sido propuestos diversos medios de encubrimiento, por ejemplo, capas superficiales de resina de poco olor, de pintura o similares, no en todos los casos ha sido satisfactoria la disminución del olor perceptible a fenol. Además, el coste que supone la aplicación de revestimientos superficiales especialmente adaptados a piezas de resinas fenólicas, con el fin de impedir la emanación del olor, ha reducido grandemente las ventajas económicas de los productos de resina fenólica.

Aunque hasta la fecha se han hecho muchos intentos, encaminados a producir una resina de fenol-aldehido que tenga un olor inherente débil en sí y de sí, estos intentos no han tenido un éxito especial. Por ejemplo, en la fabricación de láminas para su uso en paneles de neveras, incluso las resinas de fenol-aldehido que despiden el mínimo olor, requerían hasta la fecha, disponer una hoja de revestimiento superficial de alguna resina, como por ejemplo aldehido de melamina o acetato vinílico, para reducir el olor que, de otro modo, se hubiera presentado con el uso.

En la producción de resinas de fenol-formaldehido



172239

271 1946

de olor débil, se ha comprobado que la determinación de la intensidad del olor está sujeta a cierto número de factores variables. Una determinada resina de fenol-formaldehído de la cual una determinada persona opina que tiene un olor débil, puede ser considerada, por otra persona cualquiera, como fuente de un olor fuerte. Aparentemente algunas personas perciben mucho más distintamente que otras algunos ingredientes o materias que están presentes en la resina. Además, una resina de fenol-aldehído que ordinariamente puede ser considerada como virtualmente exenta de olor al estar al aire libre, puede desarrollar una concentración de vapores odoríferos o pungentes cuando es confinada en espacio cerrado. Bajo estas últimas condiciones puede ser considerada la resina como muy objeccionable.

La aplicación de la resina a neveras, particularmente, requiere un estándar muy alto con respecto a la ausencia de olor censurable. Los productos moldeados de resina de fenol-aldehído, dispuestos en los compartimentos de neveras, están expuestos a un grado elevado de humedad, la cual, como ha sido comprobado, da lugar particularmente a que se desprendan olores indeseables de las resinas fenólicas. Cuando estas condiciones de humedad relativamente elevada van acompañadas por las condiciones de un compartimento cerrado y por la tendencia de la materia volátil odorífera a concentrarse junto a las zonas más frías del serpentín refrigerador, entonces los productos alimenticios pueden adquirir un olor muy poco deseable y también un sabor poco grato. La diferencia relativa de temperatura entre los productos moldeados de



1948 172239

resina, que generalmente se encuentran emplazados en las partes más calientes de la nevera, y los serpentines refrigeradores, produce efectivamente la destilación de la materia odorífera volátil del material fenólico.

5 Una dificultad inherente a la determinación de la intensidad relativa del olor de cualquier tipo de resinas de fenol-aldehído o de piezas moldeadas producidas de las mismas, estriba en el grado relativo de sensibilidad de diferentes individuos con respecto a los componentes odoríferos volátiles.

10 En la evaluación de resinas inodoras del tipo de fenol-aldehído, ha resultado ser necesario establecer un término medio entre los juicios comparativos de un número relativamente grande de personas con respecto a su reacción al olor de cualquier muestra de material.

15 En la literatura y en patentes anteriores ha sido descrito cierto número de ensayos para determinar las características de olor de las resinas de fenol-aldehído así como la capacidad para comunicar el olor a ciertos alimentos y a ser retenido por ellos.

20 En algunos ensayos ha sido empleado el paladar como criterio para la intensidad del olor. Una prueba muy conocida, por ejemplo, consiste en mojar con agua una tira de muestra de la pieza de fenol-aldehído que se examina y la muestra junto con un poco de mantequilla fresca, dulce, no salada, se pone en un tubo de ensayos, enfriando el conjunto durante veinticuatro horas a una temperatura entre 4° C y 7° C. Luego se degusta y se huele la muestra de mantequilla para determinar

25 en ella la ausencia relativa de sabor y olor indeseables.



1946.1 7 22 39

Ha sido hallado que esta prueba tiene una aplicación limitada. En efecto, la prueba, en su parte odorífera, no tiene un significado particular, excepto para las resinas de olor fuerte. La parte de la prueba que se refiere al sabor, es aparentemente determinativa esencialmente del fenol libre en exceso en la resina de fenol-aldehído. Si la muestra de mantequilla contiene cantidades notables de fenol libre, el fenol afectará a la lengua del examinador de tal manera que su criterio relativo del gusto queda perjudicado para varias horas. Efectivamente, cuando, cierto tiempo después, el examinador prueba muestras posteriores de mantequilla exenta de fenol, todas ellas le sabrán a fenol. Además no es satisfactoria la prueba del paladar porque la discriminación relativa entre los diferentes grados de contaminación es relativamente pobre. No es posible establecer una comparación adecuada entre muestras sucesivas.

El objeto principal del presente invento estriba en asegurar la preparación de productos moldeados, de una resina de fenol-formaldehído, de nivel de olor tan excepcionalmente débil que los productos puedan prácticamente ser empleados para cualquier aplicación, sin necesidad de aplicarles protección alguna o revestimientos superficiales para disminuir el olor.

El invento consiste principalmente en una resina de fenol-formaldehído que tiene un olor excepcionalmente débil, cuando está completamente elaborada, y que comprende el producto de la reacción de solo 1.0 mol de fenol y de 1.15 a 1.35 mol de formaldehído, calentados a 100° C en agua, como



1946 172239

5 medio de recocción, y sometidos a reflujo durante 1.5 a 2.3 horas en presencia de un catalizador de alquil-amina, capaz de catalizar la reacción en la misma medida y en el mismo tiempo que 0.45 % a 0.55 % de etilen-diamina, referidos al peso del fenol. El producto del reflujo es sometido a des-
tilación a una presión absoluta de unas 0.2 a 0.01 atmósfe-
ras, manteniéndose a una temperatura de más de 100° C, pero que no exceda materialmente de los 150° C.

10 La naturaleza del invento se comprenderá mejor con ayuda de la siguiente descripción detallada de algunos ejem-
plos de realización preferida.

15 Ha sido descubierto que el producto de reacción de fenol- (hidroxi-benceno), preferentemente fenol sintéti-
co, combinado con formaldehído en proporciones particulares bajo ciertas condiciones predeterminadas empleando un cata-
lizador de tipo amínico, da por resultado una resina que, cuando se solidifica por el calor pasando a estado no fusible produce un producto moldeado sustancialmente exento de olor. La resina tiene un olor tan excepcionalmente débil
20 que ninguna resina de fenol-aldehído de un gran número con las que han sido hechas comparaciones mediante la prueba de olor altamente sensible descrita en esta memoria, si siguiera se aproxima a la resina presente, en cuanto a ausencia de olor perceptible. No se puede indicar teoría alguna que pudiera explicar la causa de por qué la resina del presente
25 invento posee un olor tan débil. Posiblemente la preparación de la resina produce solamente moléculas relativa-
mente grandes que tienen una presión de vapor muy baja y



1946

172239

que no tiene sustancialmente moléculas pequeñas, susceptibles de volatilización fácil.

En lo que sigue se entenderá por "fenol" únicamente hidroxibenceno.

5 La resina de débil olor del presente invento se prepara sometiendo a reacción 1 mol de fenol con 1.15 a 1.35 mol de formaldehído. Se pueden emplear soluciones acuosas de formaldehído o paraformaldehído o sustancias que engendren formaldehído o mezclas de cualquiera de estas sustancias.

10 Esta relación del fenol al formaldehído es crítica y toda variación apreciable de esta proporción aumentará la intensidad del olor indeseable de la resina resultante, siendo dicho aumento rápido a medida que aumenta la variación. El olor indeseable, presente en el producto final, aumenta igualmente
15 si el hidroxibenceno es sustituido por otros homólogos fenólicos.

En la reacción del fenol y del formaldehído ha sido comprobado que una proporción relativamente baja del catalizador amínico da los resultados preferidos. En particular la etilendiamina, en la cantidad de 0.45 % a 0.55 % del peso del fenol, arroja los mejores resultados como catalizador. En la tabla siguiente se indican otros catalizadores amínicos, con las proporciones respectivas, que producen un efecto equivalente:

T A B L A I

<u>Catalizador</u>	<u>Cantidad referida al fenol empleado</u>
etilendiamina	0.45 % a 0.55 %
hexametilentetramina	1.15 % a 1.35 %



172239

dimetil-amina	0.7 % a 0.8 %
metil-amina	0.9 % a 1.1 %
etil-amina	1.4 % a 1.6 %

5 De estos ejemplos se desprende que la proporción de los catalizadores amínicos puede variar dentro de un margen reducido. La cantidad del catalizador depende evidentemente de la actividad del mismo.

Un ejemplo típico de las proporciones convenientes es, el que sigue:

T A B L A II

10	fenol(sintético)	1.0 mol
	formaldehído(solución acuosa, 38%)	1.25 mols
	etilen-diamina(solución acuosa, 70%)	0.5% del peso del fenol

15 El fenol, el formaldehído y el catalizador amínico se colocan en un recipiente de reacción, provisto de un dispositivo de calefacción y de una columna de reflujo. Las sustancias que han de reaccionar son calentados a 100° C. y sometidas a reflujo durante un lapso de tiempo que oscila entre 90 minutos y 135 minutos (1,5 a 2,3 horas). Parece que un

20 tiempo de reflujo de 120 minutos da los resultados mejores. Al terminar el período de reflujo, se conecta el recipiente de reacción con una bomba de vacío y la presión absoluta se reduce a unas 0.2 atmósferas de presión absoluta o menos. La temperatura de la resina baja por debajo de 100° C. durante

25 la fase inicial de la destilación y sube lentamente a medida que prosigue la evacuación. No debe exceder apreciablemente de 150° C. Cuando se rebasa los 150° C., la resina se vuelve rápidamente insoluble en el disolvente, y luego se



172239

5

10

15

20

25

solidifica por el calor. Mientras destilen polimeros bajos de fenol-formaldehido, puede ser aumentado el vacio a una presión absoluta hasta de 0,01 atmósferas. En un caso particular, empleando las materias de reacción de la tabla II, se inició la destilación a una presión absoluta de 40 m/m de mercurio, prosiguiendo hasta llegar a una presión absoluta de 20 m/m de mercurio a la temperatura de 150° C. Durante la evacuación se extraen el fenol que no ha reaccionado, el formaldehido, el agua y otros ingredientes volátiles como asimismo los polimeros bajos.

Despues de la destilación se añade disolvente con el fin de interrumpir la reacción y para disolver el producto de la misma. Se pueden emplear tolueno, benzol, alcohol o mezclas de los mismos u otros disolventes para producir un barniz de fenol-formaldehido para fines de impregnación. Se pueden producir soluciones con cualquier contenido deseable en sólidos. Un barniz con un contenido en sólidos del 40 % al 60 % en peso tiene una viscosidad adecuada para la mayoría de las aplicaciones de impregnación.

Materiales fibrosos de toda clase pueden ser tratados, para su preparación, con el barniz de fenol-formaldehido. Con este barniz pueden ser tratados papel Kraft, papel de celulosa alfa, algodón, dril, tejidos vítreos, tejidos de asbesto, papel de asbesto y varios otros materiales, tanto en forma de hojas como en cualquier otra. El material en hojas, despues de tratado, puede ser secado en estibas o torres, calentadas con gas, lámparas infrarrojas, o caloríferos de resistencias o similares, para evaporar el disolvente y con-



172239

vertir la resina de fenol-formaldehído en un polímero más avanzado, conocido comúnmente por fase "B".

5 El material en hojas tratado con la resina de fenol-formaldehído presente en el mismo, puede ser cortado o estampado en cualquier forma predeterminada y cierto número de hojas conformadas se apilan para formar un cuerpo que se somete a una presión que oscila entre 25 y 350 kilogramos por centímetro cuadrado y se calienta a una temperatura que oscila entre 135° C y 180° C. durante un período de tiempo suficiente para la conversión a la fase insoluble o "C".

10 En algunos casos puede llevarse a cabo el tratamiento térmico aplicando un campo eléctrico de alta frecuencia a las hojas impregnadas con resina, mientras están bajo presión, con el fin de convertir la resina a la fase no fusible. El material en hojas impregnadas con resina, puede ser despedazado o cortado y moldeado a continuación bajo calor y presión formando cualquier clase de productos moldeados que se deseen.

20 Ha sido desarrollado un método más satisfactorio que la prueba del paladar para examinar y dosificar los materiales de fenol-aldehído con respecto a su intensidad relativa de olor. En esta prueba, una pequeña cantidad de material de fenol-aldehído, solidificado por el calor y terminado de tratar, de un peso de 10 g a 15 g, es raspado en forma de finas virutas y colocado en un frasco de vidrio de 100 centímetros cúbicos de capacidad, provisto de un tapón de vidrio. Las virutas son humedecidas con aproximadamente 10 centímetros cúbicos de agua caliente y el tapón de vidrio se inserta en



1946

172239

el frasco. Este último es mantenido durante veinticuatro horas a la temperatura de 80° C. Varias pruebas se entregan a cada uno de un grupo de individuos para efectuar una clasificación comparativa de la intensidad de olor relativa.

5 Cada examinador agita primeramente el frasco y, después de sacar el tapón, olfatea en la boca del frasco. Para fines prácticos, el examinador anota la intensidad de olor relativa, haciendo constar si ha apreciado un fuerte olor característico de fenol-aldehídos o una intensidad moderada o la ausencia virtualmente absoluta de olor, clasificando la intensidad del olor de la muestra por los números 3, 2 o 1 respectivamente. Inmediatamente después se cierra el frasco con el tapón y al cabo de un lapso de tiempo de al menos veinte minutos una segunda persona repite la prueba. Han sido empleadas entre diez a veinte personas para llevar a cabo la clasificación del olor de cualquier clase particular de material. El valor medio para el olor se obtiene sumando el total de los números de intensidad del olor de una resina determinada, dividiendo el total por el número de examinadores.

20 Examinando un crecido número de materiales por medio de la prueba arriba mencionada, ha podido asegurarse que la clasificación se repite con notable seguridad en las pruebas de las mismas muestras, efectuadas en diferentes tiempos.

25 En la determinación de la intensidad relativa del olor de alfa celulosa, impregnada con la resina del presente invento y moldeada en forma de un panel de 6.35 m/m de espesor, se realizó una prueba empleando 82 personas. La clasificación "uno" (1) se ha dado a la muestra si la persona en



172239

2
5
1948

5
10

uestión no era capaz de comprobar olor apreciable alguno en la prueba, en la cual han sido empleadas finas virutas de la lámina, introducidas en un frasco y humedecidas con agua, como ha sido descrito en esta memoria; la clasificación "dos" (2) se ha dado cuando se ha comprobado un olor moderado, y "tres" (3) al notar un olor fuerte. Para fines de comparación, han sido comparadas las siguientes láminas de fenol-aldehído al mismo tiempo que la de la presente invención, como sigue:

T A B L A III

Clasificación de láminas de fenol-aldehído

<u>Puntos en total</u>	<u>Valor medio</u>
	<u>El total de los puntos, dividido por 82</u>
15 resina presente - 84	1.02
A - 195	2.38
C - 128	1.56
D - 126	1.54
E - 130	1.59

20 A es la resina de fenol-aldehído de olor más reducido conocida anteriormente.

B es la resina presente, habiendo sido sustituido el fenol por m-p cresol.

25 D es la fórmula del tipo presente, excepto que la relación del fenol al formaldehído es de 1:1.05.

E es la fórmula de la table III, pero con 1 % de etilén-diamina.

Evidentemente el criterio común de los examinadores



1946

172239

es el de que la resina según la presente invención no despidе olor alguno. Asimismo se desprende de la tabla arriba mencionada que la composición y el método de la reacción son críticos.

5 Las propiedades mecánicas del material en láminas, preparado con la resina del fenol-formaldehído, como aquí ha sido descrita, son excelentes. Empleando papel de alfa celulosa e impregnándolo con la resina de fenol-formaldehído según el presente invento, el material típico en láminas tenía
10 una resistencia a la tracción de 1125,2 kilogramos por centímetro cuadrado, una resistencia a la flexión de 1828,465 kilogramos por centímetro cuadrado, una resistencia al impacto de 0,062 kg/m por centímetro cuadrado, y una absorción de humedad, de 1,7 % en veinticuatro horas. Otras propiedades físicas son igualmente elevadas, e indica que la resina es plenamente adecuada para responder a todas las exigencias técnicas que se pudieran formular.

15 Una aplicación particularmente deseable para la resina del presente invento reside en la fabricación de paneles para puertas de neveras. Los paneles de puerta están emplazados en la cara interior de las puertas de las neveras, donde desempeñan funciones estructurales y mantienen en su sitio el material de aislamiento térmico, teniendo asimismo cierto valor calorífugo. Merced a la poca intensidad de olor de
20 la resina de fenol-aldehído, fabricada de acuerdo con el presente invento, no es preciso hacer un esfuerzo especial para aplicar revestimiento alguno de superficie con el fin de impedir el desprendimiento de olores a fenol indeseables.



1945

172239

Puesto que las resinas de fenol-formaldehido se encuentran ordi-
nariamente solo como material relativamente oscuro, los pane-
les de las puertas de neveras pueden ser pintadas o cubiertos
de otro modo con algun esmalte u otro material, con el fin de
5 obtener una capa superficial decorativa o de color claro.
Sin embargo no es preciso esforzarse en desarrollar un revestimiento superficial, resistente a la penetración del olor.

Queda entendido que el empleo de la resina presen-
te para fabricar paneles para las puertas de neveras es sola-
10 mente uno de sus empleos deseables. Dondequiera que se manejen productos alimenticios o exista contacto personal, la resina descrita en la presente memoria puede ser empleada ventajosamente.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en
15 los Estados Unidos de América, el 1º de enero de 1945, bajo el número 571,024, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial.

-o- N O T A -o-

Los puntos de invención propia y nueva que se pre-
20 sentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en



27

1948

172239

España por VEINTE años, son los siguientes:

5 1º - Mejoras introducidas en la manufactura de resinas de fenol-formaldehído, que tienen un nivel de olor excepcionalmente débil una vez acabadas de tratar, caracterizadas porque dichas resinas comprenden el producto de reacción de solo 1.0 mol de fenol y de 1.15 a 1.35 mols de formaldehído, calentados a 100° C. en agua como medio de reacción, y sometidos a reflujo durante 1.5 a 2.3 horas en presencia de un catalizador alquil-amínico, capaz de catalizar la reacción
10 en la misma medida y en el mismo lapso de tiempo que 0,45 % a 0,55 % de etilen-diamina, referidos al peso del fenol, siendo sometido a destilación el producto del reflujo, a una presión absoluta de aproximadamente 0,2 a 0,01 atmósferas a una temperatura de más de 100° C., pero que no exceda materialmente de los 150° C.
15

2º - Mejoras introducidas en la manufactura de resinas según se reivindica en el punto 1º., caracterizadas por la presencia de 1,25 mols de formaldehído en el producto de reacción, sometido a reflujo durante 2 horas en presencia de
20 un catalizador compuesto de etilen-diamina en cantidad igual al 0,5 % del peso del fenol.

3º - Mejoras introducidas en la manufactura de productos resinosos según se reivindican en los puntos 1º o 2º., caracterizadas por el hecho de que la resina es combinada con
25 un material fibroso y se encuentra en un estado acabado de tratamiento.

4º - Mejoras introducidas en la manufactura de resinas de fenol-formaldehído, virtualmente como se describen en



1946 172239

lo que antecede,

5º - Mejoras introducidas en la manufactura de productos resinosos.

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

Esta Memoria consta de diez y seis hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 21 ENE. 1946

F. A.

Alberto de Ezaburu

Por Poder

Ch/