

PATENTE DE INVENCION.
=====

I.C.I. - CASE 8.818.
=====

182528



MEMORIA DESCRIPTIVA

SOBRE:

"PERFECCIONAMIENTOS EN LAS COMPOSICIONES DE MOLDEO".

SOLICITANTES: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,
residentes en: Imperial Chemical House,
Millbank, LONDRES S.W.1. - Inglaterra.

Este invento se refiere a composiciones termoestáticas de moldeo, perfeccionadas, que tienen como resina componente una resina fenol-formaldehído de dos fases.

- Por la expresión "composiciones de moldeo fenol-formaldehído", tal como se usa a continuación en la Memoria y en las reivindicaciones adjuntas, se indican composiciones de resina, con o sin cargas, en un estado de subdivisión adecuado para introducir las en los moldes empleados en la especialidad y en las que la resina componente
5. es un "Novolac" y un agente endurecedor suministrador de
- 10.

182628

- 2 -



metileno, siendo tal el grado de condensación de la resina que la composición tiene una "fluidez" satisfactoria cuando se le aplica presión en un molde caliente, y que puede "curarse" por calor y presión para pasar a la fase infusible e insoluble.

15.

Por un "Novolac", se indica un producto de condensación fusible y soluble de formaldehído con fenol, m-cresol, resorcinol o 3:5-xilenol, o mezclas comercialmente disponibles de éstos y sus isómeros, en las que la relación molecular de formaldehído a compuesto fenólico no excede de 1:1. Estos productos de condensación se preparan normalmente en presencia de un catalizador de condensación ácido.

20.

Por "agentes de endurecimiento suministradores de metileno" se indican sustancias tales como la hexametileno-tetramina, el paraformaldehído y los polioximetilenos, que proporcionan los grupos metileno adicionales, necesarios para convertir el Novolac en el estado infusible e insoluble. Como es bien sabido en la especialidad, se prefiere generalmente la hexametileno-tetramina.

25.

Las composiciones termoestables de moldeo, se obtienen mezclando entre sí la resina y el agente endurecedor, y, si se desea, una o más cargas, un lubricante para el molde, que puede ser por ejemplo estearina, un material básico tal como cal o magnesia y cualesquiera otros ingredientes deseados tales como plastificantes y/o pigmentos y malaxando luego la mezcla, por ejemplo en un mezclador "Bambury" y/o en rodillos caldeados, hasta que la composición tenga la "fluidez" deseada y los componentes de la misma estén perfectamente mezclados entre sí. A continuación, las composiciones se pasan a una forma adecuada para

30.

35.

40.

182628

- 3 -



- cargarlas en los moldes o darles compacidad en máquinas para la obtención de pastillas. Entre las cargas adecuadas para estas composiciones, figuran la harina de madera, el papel, el algodón en distintas formas, la mica y el
45. amianto. Si se desean composiciones adecuadas para la obtención de piezas moldeadas de gran resistencia al choque, pueden usarse cargas en forma de cordeles o tejido debidamente preparado. Las composiciones pueden prepararse luego mezclando la resina, que puede estar en forma de una solución acuosa o alcohólica, o de suspensión acuosa, y el agente endurecedor, con las cargas y otros ingredientes, en un mezclador adecuado tal como un molino especial de cilindros, o un mezclador "Baker Perkins", hasta que las cargas están bien impregnadas con la resina, y secando a continuación,
50. continuándose la calefacción hasta que las composiciones tienen la "fluidez" precisa.
- 55.

- Las piezas moldeadas preparadas con composiciones moldeables de fenol-formaldehído, especialmente las que contienen resinas obtenidas de mezclas comercialmente disponibles de cresoles y xilenoles, adolecen a menudo de los inconvenientes de ser de curado lento y de ofrecer dificultades para retirar de los moldes calientes, por tender a ablandarse a la temperatura del molde. Este ablandamiento puede dar lugar a la deformación y al deterioro de
60. la pieza moldeada, durante su extracción del molde. Las piezas moldeadas pueden también pegarse al molde e incluso pueden precisar el empleo de fuerza considerable para su extracción del mismo. Estas dificultades, como apreciarán fácilmente los peritos en la materia, producen una menor
65. velocidad de fabricación y un aumento de coste de los ar-
- 70.

182628

- 4 -



tíbulos moldeados partiendo de dichas composiciones.

- Un objeto de este invento es proporcionar un procedimiento para la obtención de composiciones de moldeo, fenol-formaldehído, perfeccionadas. Otro objeto es
75. proporcionar un procedimiento para la obtención de composiciones de moldeo de fenol-formaldehído, con mayor velocidad de curado o endurecimiento. Un nuevo objeto es proporcionar un procedimiento para la obtención de composiciones de moldeo de fenol-formaldehído, que tengan una mayor
80. plasticidad cuando estén sometidas a las condiciones de moldeo. Un nuevo objeto, todavía, es proporcionar un procedimiento para la obtención de moldeo de fenol-formaldehído, que permitan obtener piezas moldeadas de una mayor resistencia en caliente. Otros objetos se evidenciarán a continuación.
85. De acuerdo con este invento, se consiguen estos objetos por un procedimiento que comprende el incorporar a una composición de moldeo fenol-formaldehído, según antes se definió, un ácido bórico.
90. El ácido bórico, con preferencia, se usa en una proporción que varía desde 0,1 a 15% en peso del Novolac más el agente suministrador de metileno. Pueden usarse cantidades superiores al 15%, pero de no ir acompañadas por cantidades excesivas de óxido o hidrato de un metal alcalino-térreo, el empleo de tales cantidades tiende a producir
95. el deterioro del molde, cuando se emplean moldes sin revestir, dando lugar a un decrecimiento aparente de la "fluidez", acusado por las operaciones sucesivas de moldeo. El ácido bórico puede añadirse a los otros componentes de cualquier
100. modo deseado, por ejemplo, puede añadirse en estado seco o

182628

- 5 -



- en solución, al Novolac y a los demás componentes. Como variante, puede añadirse al material mezclado, antes, durante o después de su amasado. Sin embargo, se prefiere añadir el ácido bórico en una fase inicial de la mezcla de la resina Novolac con los demás componentes, ya que este método es más conveniente para el funcionamiento de la instalación. El ácido bórico en forma pura, tal como, por ejemplo el ácido ortobórico, de acuerdo con las normas establecidas en la farmacopea Británica, se prefiere a causa de que los ácidos impuros contienen a menudo compuestos que producen efectos perniciosos. Se prefiere el ácido ortobórico, $B(OH)_3$ por ser más eficaz para conseguir los objetos de este invento.
- 105.
- 110.
- 115.
- 120.
- 125.
- 130.
- Como es bien sabido en la especialidad, en la obtención de composiciones termoestables de moldeo se prefiere incorporar un álcali, con preferencia un óxido o hidrato de un metal alcalino-térreo, ya que éste reduce la tendencia de los artículos moldeados y calientes a pegarse al molde. Se prefiere incorporar cal o magnesia o un equivalente de estos cuerpos, a las composiciones perfeccionadas de este invento. Cuando se usan estos óxidos o hidratos, se ha comprobado que al aumentar la cantidad de álcali presente, es necesario aumentar también la cantidad de ácido modificador usada. En aplicaciones preferidas de este invento, las composiciones de moldeo incluyen de 2 a 6% de cal o magnesia. Cuando se usa 6% de ácido bórico, una proporción muy adecuada de cal o magnesia, es el 2% en peso, basándose estos porcentajes en el peso de Novolac, más el agente suministrador de metileno.
- Una característica interesante de este invento

182628

- 6 -



es que permite el empleo de mezclas de cresol y/o xilenol, de bajo contenido de isómeros meta, para la obtención de composiciones de moldeo satisfactorias. El empleo de estos materiales de baja proporción, ha sido imposible hasta ahora, por no ser suficientemente reactivas las resinas de ellos obtenidas.

Este invento se aclara por los siguientes Ejemplos, debiendo entenderse que en modo alguno queda limitado por los mismos.

140. EJEMPLO 1.- Se prepararon varias composiciones de moldeo partiendo de una resina fenol-formaldehído (obtenida partiendo de fenol comercial) mezclando juntos en rodillos calientes los componentes indicados en la Tabla 1. Las propiedades de moldeo de las composiciones resultantes, están
145. indicadas en la Tabla. Las propiedades indicadas son: (a) "circulación o fluidez en copa" (tal como se determina en el método de B.S.S.771); (b) "curado o endurecido en copa" (tiempo mínimo para obtener una pieza moldeada libre de ampollas en el ensayo de fluidez en copa B.S.S. 771, midiéndose el tiempo desde el momento en que el molde se cierra
150. por completo hacia el momento en que el molde se abre); (c) la facilidad de extracción de la pieza moldeada del molde y (d) la "facilidad de deformación" de la pieza moldeada caliente inmediatamente después de extraerla del molde.
155. NOTA.- La "facilidad de deformación" es una medida arbitraria de la resistencia de la pieza moldeada, en caliente, y se determina por el método siguiente. La copa caliente se extrae directamente del molde y se coloca inmediatamente sobre su lado en un aparato que contiene una depresión
160. de forma adecuada tal que la copa se apoye con su eje de

182628



simetría en un plano horizontal. A continuación se hace descender, sobre la superficie superior de la copa y cerca del extremo abierto, un émbolo cargado (peso total 4,767 kilos) construido de una pieza semicircular de 7,94 mm. de grueso de plancha de acero dulce, con un radio de curvatura de 9,53 mm. El punto de contacto del émbolo está a 19,05 mm. del extremo abierto de la copa y verticalmente encima del eje central. Bajo esta carga de deformación, los costados de la copa se acercan parcialmente uno a otro. La disminución de diámetro del extremo abierto, calculada como porcentaje del diámetro primitivo es lo que se denomina "facilidad de deformación".

T A B L A 1.

		<u>Partes en peso</u>			
175.	Novolac fenol-formaldehido	40,0	40,0	40,0	40,0
	Harina de madera	49,0	49,0	49,0	49,0
	Hexametileno-tetramina	5,0	5,0	5,0	5,0
	Hidrato cálcico	3,0	3,0	1,0	1,0
	Acido esteárico	1,5	1,5	1,5	1,5
180.	Nigrosina	1,5	1,5	1,5	1,5
	Acido bórico		3,0	3,0	
	Total	<u>100,0</u>	<u>103,0</u>	<u>101,0</u>	<u>98,0</u>
	Fluidez en copa (segundos)	13	10	8	10
	Curado en copa (segundos)	60	55	45	55
185.	Facilidad de extracción	Buena	Perfecta	Perfecta	Adherenda
	Facilidad de deformación (después de 1 minuto de secado).	18,75	18,75	6,25	43,75

EJEMPLO 2.- (Se prepararon varias composiciones de moldeo partiendo de una resina cresol-formaldehido, mezclando jun-

190. tos con rodillos calientes, los ingredientes indicados en

182628

- 8 -



la tabla 2. El Novolac cresol-formaldehido, se obtuvo con ácido cresílico comercial que contenía 52% de meta-cresol. Las propiedades de moldeo de las composiciones, se indican en la Tabla 2.

195.

T A B L A 2.

		<u>Partes en peso.</u>					
195.	Novolac cresol-formaldehido	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
	Harina de madera	49,0	49,0	49,0	49,0	49,0	49,0
	Hexametileno-tetramina	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
200.	Magnesia	1,0	1,0	1,0	2,0	1,0	1,0
	Acido esteárico	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	Nigrosina	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	Acido bórico		1,0	3,0	5,0	5,0	10,0
	TOTALES	98,0	99,0	101,0	104,0	103,0	108,0
205.	Fluidez en copa (segundos)	16	12	12	12	15	15
	Curado en copa (segundos)	70-75	60	55	55	50	50
	Facilidad extracción	Baja	Buena	Perfecta	Perfecta	Perfecta	Buena
							primero, empeora con moldes posteriores por deterioro del molde.
210.	Facilidad de deformación (después 75 segundos de secado)	81,25	50	12,5	12,5	8	8

EJEMPLO 3.- Las composiciones indicadas en la Tabla 3 se prepararon empleando una resina obtenida de una mezcla de fenol con mezclas comerciales de cresoles y xilenoles. La mezcla consistía en 60 partes de fenol, 20 partes de ácido cresílico comercial que contenía el 52% de meta-cresol, y

215.



182628

20 partes de una fracción de xilenol comercial con, aproximadamente, 4% de fenol, 14% de orto-cresol, 12% de meta-cresol, 16% de para-cresol, 20% de xilenol 2,4/2,5 y 10% de xilenol 3,5, junto con otros xilenoles y materiales de punto de ebullición más elevado.

T A B L A 3.

		<u>Partes en peso.</u>	
	Novolac fenol-cresol-xilenol,	40,0	40,0
	Harina de madera ,	49,0	49,0
225.	Hexametileno tetramina	5,0	5,0
	Magnesia	3,0	1,0
	Acido esteárico	1,5	1,5
	Nigrosina	1,5	1,5
	Acido bórico		3,0
230.	TOTAL:	100,0	101,0
	Fluidez en copa (segundos)	15	13
	Curado en copa (segundos)	80	60
	Facilidad de extracción	Relativa	Buena
	Facilidad de deformación	40	9
235.	(después de 65 segundos de secado)		

- N O T A -

Habiendo ya descrito ampliamente la naturaleza del invento, así como la manera de llevarlo a cabo en la práctica, se hace constar que los procedimientos anteriormente descritos son susceptibles de ligeras modificaciones de detalle, sin que por ello se altere el principio fundamental del invento. También se hace constar que dicho invento se refiere a una Patente presentada en Inglaterra con fecha 10 de Marzo de 1947, bajo el número 6.625, accogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los

182628 - 10 -



Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia de dicho invento y por lo que se solicita Patente de Invención por veinte años en España: "Perfeccionamientos en las composiciones de moldeo"; caracteri-

250. zándose por lo siguiente:

1^a - Perfeccionamientos en las composiciones de moldeo, que incluyen un procedimiento para la obtención de composiciones de moldeo, fenol-formaldehído, perfeccionadas, que comprende el incorporar un ácido bórico en una
255. composición de moldeo tal como antes se ha definido, en cualquier fase durante su preparación.

2^a - Perfeccionamientos en las composiciones de moldeo, que incluyen un procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1, en el que el ácido bórico
260. se emplea en la proporción de 0,1 a 15% en peso del Novolac más el agente suministrador de metileno.

3^a - Perfeccionamientos en las composiciones de moldeo, que incluyen un procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
265. en el que el ácido bórico es un ácido bórico prácticamente puro.

4^a - Perfeccionamientos en las composiciones de moldeo, que incluyen un procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
270. en el que el ácido bórico es ácido ortobórico.

5^a - Perfeccionamientos en las composiciones de moldeo, que incluyen un procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
275. en el que el agente suministrador de metileno es la hexametileno-tetramina.



6º - Perfeccionamientos en las composiciones de moldeo, que incluyen un procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el ácido bórico se añade en una fase inicial de
280. la mezcla de la resina con los demás componentes.

7º - Perfeccionamientos en las composiciones de moldeo, que incluyen un procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que a la composición de moldeo se le incorpora un
285. óxido o hidrato de un metal alcalino-térreo.

8º - Perfeccionamientos en las composiciones de moldeo, que incluyen un procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 7, en el que el óxido o hidrato de metal alcalino-térreo es magnesia o cal hidratada.

9º - Perfeccionamientos en las composiciones de moldeo, que incluyen un procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 8, en el que la cal o la magnesia se emplea en la proporción de 2 a 6% en peso del Novolac más el agente suministrador de metileno.
290.

10º - Perfeccionamientos en las composiciones de moldeo, que incluyen un procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 9, en el que se usa el 2% de cal o magnesia, y el 6% de ácido bórico, basándose ambos porcentajes en el peso de Novolac más el agente suministrador de metileno.
295. 300.

11º - Perfeccionamientos en las composiciones de moldeo, que incluyen un procedimiento para la obtención de composiciones de moldeo, fenol-formaldehído, perfeccionadas, prácticamente como antes se ha descrito, con
305. referencia especial a los Ejemplos anteriores.

182628

- 12 -



12º - Perfeccionamientos en las composiciones de moldeo, que incluyen las composiciones de moldeo, fenol-formaldehido, siempre que se preparen por un procedimiento según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

310.

13º - Perfeccionamientos en las composiciones de moldeo, que incluyen la obtención de artículos moldeados, por medio de una composición, según lo especificado en la reivindicación 12.

14º - Perfeccionamientos en las composiciones de moldeo, que incluyen los artículos moldeados siempre que se obtengan de acuerdo con lo especificado en la reivindicación 13.

315.

15º - Perfeccionamientos en las composiciones de moldeo; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria, que consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

320.

Madrid, 25 Febrero de 1948.

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

Por Poder de J. GOMEZ ACEBO