

CERTIFICADO DE ADICION

I.C.I. - CASO 9.361



187799

187799

MEMORIA DESCRIPTIVA

SOBRE:

Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal, n° 182.628, concedida el 26 de Febrero de 1948

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 perfeccionadas de moldeo, a base de fenol-aldehído.

- Por la expresión "composiciones de moldeo a base de fenol-aldehído", se indican composiciones de resina,
5. con cargas o sin ellas, en un estado de subdivisión adecuado para introducirlas en moldes empleados en la especialidad, y en las que la resina componente es una resina fenol-aldehído, de dos fases, o sea, una resina formada combinando un novolac y un agente de endurecimiento "dador"
10. o introductor de metileno, siendo tal el grado de condensa-

1 8 7 7 9 9



ción de la resina, que la composición tiene una "consistencia" o fluidez satisfactoria cuando se le aplica presión en un molde caliente, y que, por la aplicación de calor y presión puede trabarse o endurecerse, pasando a

15. la fase infusible e insoluble.

Por un "novolac" se entiende un producto de condensación -permanentemente fusible y soluble- de un aldehído, tal como, por ejemplo, el formaldehído o furfural, con fenol, m-cresol, resorcinol, o 3:5-xilenol o mezclas comercialmente asequibles de éstos y sus isómeros, en las

20. que la relación molecular de aldehído a compuesto fenólico no es mayor de 1:1. El formaldehído es el aldehído preferido y, con predilección, se usa en forma de una solución acuosa, por su asequibilidad, coste y facilidad de reacción.

25. Normalmente, estos productos de condensación se preparan en presencia de un catalizador ácido de condensación.

Por "agente de endurecimiento, dador o introduuctor de metileno" se indican sustancias tales como la hexametileno-tetramina, el paraformaldehído y los polioximetilenos, que proporciona los grupos metileno adicionales,

30. necesarios para pasar la resina fusible y soluble al estado infusible e insoluble. Como es bien sabido en la especialidad, se prefiere la hexametileno-tetramina, en razón a que su uso permite realizar el endurecimiento sin liberación de cantidades apreciables de agua o formaldehído.

35.

Las composiciones termoestables de moldeo, se preparan mezclando entre sí el novolac y el agente endurecedor y, si se desea, una o más cargas, un lubricante del molde, por ejemplo estearina, un material básico, tal como

40. cal o magnesia, y cualesquiera otros ingredientes deseados,



187799

- tales como plastificantes y colorantes y/o pigmentos, y amasando luego la mezcla, por ejemplo en un mezclador "Banbury" y/o en rodillos calentados, hasta que la composición tenga la "consistencia" deseada y los componentes de la mezcla estén bien mezclados entre sí. Las composiciones se reducen luego a una forma adecuada para cargarlas en moldes o comprimirlas en máquinas para darles forma. Las cargas adecuadas para estas composiciones, incluyen el serrín o polvo de madera, el papel, el algodón en distintas formas, la mica y el amianto. Si se desean composiciones adecuadas para obtener piezas moldeadas de gran resistencia al choque, pueden usarse cargas o inclusiones en forma de cordel o de materiales matrizados. Las composiciones se preparan luego mezclando el novolac - que puede estar en forma de solución acuosa o alcohólica, o de suspensión en agua- y el agente de endurecimiento, con las cargas y otros ingredientes en un mezclador adecuado tal como un molino de discos verticales o un mezclador Baker Perkins, hasta que las cargas se hayan impregnado completamente con la resina, y secando luego, continuándose la calefacción hasta que las composiciones tengan la "consistencia" prevista.
- 45.
- 50.
- 55.
- 60.

- Las piezas moldeadas preparadas mediante composiciones de moldeo a base de fenol-aldehido, especialmente las que contienen resinas preparadas con mezclas comercialmente asequibles de cresoles y xilenoles, tienen a veces el inconveniente de ser lentas en la solidificación o fraguado, y de separarse difícilmente de los moldes por su tendencia a ablandarse a la temperatura del molde. Este ablandamiento puede dar lugar a la deformación y al de-
- 65.
- 70.

- 4 1 8 7 7 9 9 1 3 AB



- terioro de la pieza moldeada, durante su extracción del molde. Las piezas moldeadas pueden también adherirse a los moldes e incluso pueden precisar el empleo de una fuerza considerable para retirarlas de los mismos. Estos
75. inconvenientes que, como comprenderán fácilmente los peritos en la materia, dan lugar a una menor rapidez de producción y a un coste más elevado de los artículos moldeados mediante dichas composiciones, pueden salvarse, como se indica en la Solicitud inglesa pendiente de resolución
80. Nº 6.025/47, incorporando un ácido bórico a la composición de moldeo. En los polvos de moldeo perfeccionados de la Solicitud mencionada, se prefiere también incorporar un álcali, tal como cal o magnesia, ya que éste ayuda a evitar la adherencia del artículo moldeado al molde.
85. Un objeto de este invento es proporcionar un procedimiento para la obtención de composiciones perfeccionadas de moldeo, a base de fenol-aldehído. Otro objeto es proporcionar un procedimiento para la obtención de composiciones de moldeo a base de fenol-aldehído con mayores
90. proporciones de "curado". Otro objeto es proporcionar un procedimiento para la obtención de composiciones de moldeo a base de fenol-aldehído dotadas de mayor plasticidad al someterlas a las condiciones de moldeo. Otro nuevo objeto, es proporcionar un procedimiento para la obtención de
95. composiciones de moldeo a base de fenol-aldehído, que proporcionen piezas moldeadas de mayor resistencia al calor. Otros objetos se harán evidentes a continuación.

De acuerdo con este invento, estos objetos se consiguen por un procedimiento que comprende el incorporar

100. en una composición de moldeo a base de fenol-aldehído, tal

187799



como antes se indicó, en cualquier fase o etapa durante su producción, un borato de metal alcalino-térreo en cantidad comprendida entre 1 y 20% en peso de la resina de dos fases y, con preferencia, de 2 a 8%.

105. El borato de metal alcalino-térreo puede usarse solo o en combinación con un ácido bórico, por ejemplo ácido ortobórico, en cantidad de hasta el 5%, y puede añadirse a los demás ingredientes de cualquier modo y en cualquier momento, antes o durante el trabajo final de la composición;
110. puede suspenderse en la resina; puede añadirse también en estado seco al novolac o a cualquiera de los demás ingredientes, antes de realizar la mezcla primitiva. Como variante, puede añadirse al material mezclado antes de su amasado, o durante el mismo. Sin embargo, se prefiere añadir el borato de metal alcalino-térreo en una etapa inicial de la mezcla del novolac con los demás ingredientes, por ser este método más conveniente para el funcionamiento de la instalación.
- 115.

- Los boratos de metales alcalino-térreos adecuados para emplearse en el procedimiento de este invento, incluyen los boratos de magnesio, calcio y bario. El metaborato cálcico es el borato de metal alcalino-térreo preferido para usarlo en el procedimiento a que este invento se refiere. Se prefieren todavía más las mezclas de metaborato cálcico y ácido ortobórico, por ser más eficientes para el logro de los objetos de este invento.
- 120.
- 125.

- En la preparación de las composiciones de moldeo a que este invento se refiere, se prefiere incorporar un álcali, con preferencia un óxido o hidrato de un metal alcalino-térreo, ya que ello reduce la tendencia de los
- 130.

- 6 187799 15 ARR



- artículos moldeados y calientes a adherirse al molde. Se prefiere además la incorporación de cal o magnesia a las composiciones perfeccionadas de este invento. En las aplicaciones preferidas de este invento, a las composiciones de moldeo se les incorpora de 1 a 4,5% de cal o magnesia. Cuando se emplea de 6 a 7% de borato de metal alcalino-térreo, se prefiere emplear el 1% de cal o magnesia, tomándose estos porcentajes con relación al peso de la resina de dos fases.
135. Por muchas razones es conveniente disponer de una resina de moldeo-fenol-aldehídica de "consistencia" firme. Estas composiciones son difíciles de obtener al emplear en ellas un ácido bórico a causa de la tendencia al "apelotonamiento" durante el trabajo de estos polvos.
140. Cuando se incorpora un ácido bórico a dichos polvos en la etapa inicial de mezcla, su efecto es tal que cuando la composición empieza a endurecerse durante el trabajo o tratamiento, tiende a hacerlo rápidamente, resultando así extremadamente difícil continuar el amasado hasta alcanzar la consistencia deseada. Sin embargo, se han obtenido polvos satisfactorios de consistencia firme, tanto con la incorporación de un ácido bórico, como sin ella. El empleo del procedimiento a que este invento se refiere permite la obtención de polvos de "consistencia" firme y mejorada, de modo fácilmente controlado.
145. Una característica especialmente útil de este invento es que permite la producción de polvos de "consistencia" firme, dotados de las mismas proporciones de "curado" que los que contienen un ácido bórico incorporado, sin que estén expuestos al excesivo endurecimiento que éstos pueden
- 150.
- 155.

160.



acusar al trabajarlos prolongadamente en caliente.

Este invento se aclara además por ^{el} ejemplo siguiente que, desde luego, no limita en modo alguno el invento.

165. EJEMPLO -

Se prepararon dos composiciones de moldeo partiendo de una resina fenol-aldehído novolac (preparada mediante fenol comercial) trabajando juntos en rodillos calientes los ingredientes indicados en la Tabla siguiente:

170. te:

Las propiedades de moldeo de las composiciones resultantes, indicadas en la tabla son: (a) "consistencia o fluidez en copa" (determinada por el método de la norma 771 del Bureau of Standards), (b) "curado" en copa (tiempo

175.

mínimo para producir una burbuja en la pieza moldeada libre, del ensayo anterior, midiéndose el tiempo desde el momento en que el molde se cierra por completo hasta el instante en que se abre), (c) facilidad de extracción de la pieza moldeada del molde, y (d) "facilidad de deforma-

180.

ción" de la pieza moldeada y caliente, inmediatamente después de retirarla del molde.

La "facilidad de deformación" es una medida arbitraria de la resistencia en caliente de la pieza moldeada, y se determina por el método siguiente. La copa caliente se retira directamente del molde y se coloca inmediata-

185.

mente sobre su costado en un aparato que contiene una depresión adecuadamente formada, tal que la copa descansa con su eje de simetría en un plano horizontal. Luego se hace descender sobre la superficie superior de la copa, cerca de su extremo abierto, un émbolo cargado (peso total

190.

ca de su extremo abierto, un émbolo cargado (peso total

187799.13



4,767 kgs) construido de una pieza semi-circular de plancha plana de acero dulce de 7,937 mm. de espesor con un radio de 9,525 mm. El punto de contacto del émbolo está a 19,05 mm. del extremo abierto de la copa y verticalmente encima del eje central. Sometidos a esta carga de deformación, los costados de la copa se comprimen parcialmente entre sí. La disminución del diámetro del extremo abierto, calculada como porcentaje del diámetro original, se denomina "facilidad de deformación".

200.

T A B L A.

Partes en peso.

| | | | |
|------|--|------------|------------------|
| | Resina fenol-formaldehído nevolac | 40,0 | 40,0 |
| | Serrín de madera | 49,0 | 49,0 |
| | Hexametileno-tetramina | 5,0 | 5,0 |
| 205. | Hidrato cálcico | 1,0 | 1,0 |
| | Acido esteárico | 1,5 | 1,5 |
| | Nigrosina | 1,5 | 1,5 |
| | Metaborato cálcico | <u>3,0</u> | <u>--</u> |
| | | 101,0 | 98,0 |
| 210. | (a) "consistencia o circulación en copa" (seg.) | 8 | 10 |
| | (b) "curado" en copa (segs.) | 50 | 55 |
| | (c) facilidad de extracción | | perfecta adhiere |
| | (d) facilidad de deformación (después de 60 segundos de "curado"). | | |

215.

- 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 las mejoras anteriormente descritas son susceptibles de ligeras modificaciones de detalle, sin que por ello se altere el principio fundamen-

220.

18779913



tal del invento. También se hace constar que dicho invento corresponde a una patente presentada en Inglaterra con fecha 30 de abril de 1948, bajo el N° 11877/48, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita PRIMER CERTIFICADO DE ADICION en España: Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal, n° 182.628, concedida el 26 de Febrero de 1948 sobre "Perfeccionamientos en las composiciones de moldeo"; caracterizándose dichas mejoras por lo siguiente:

1° - Mejoras en las composiciones de moldeo, objeto de la patente principal, caracterizadas por un procedimiento para la obtención de composiciones nuevas y perfeccionadas a base de fenol aldehído, para el moldeo, que comprende, el incorporar en una composición fenol aldehídica de moldeo, tal como antes se ha definido, y en cualquier etapa durante su producción, un borato de metal alcalino-térreo en cantidad comprendida entre el 1 y el 20% del peso de la resina.

2° - Mejoras, según lo especificado en la reivindicación 1, en las que el borato de metal alcalino-térreo se emplea en cantidad variable del 2 al 8%.

3° - Mejoras, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las que a la composición fenol-aldehídica de moldeo se incorpora un ácido bórico.

4° - Mejoras, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las que el borato de metal alcalino-térreo se incorpora en una etapa inicial



de la mezcla de la resina con los demás ingredientes.

255. 5^a - Mejoras, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las que la resina comprende un novolac formado por la condensación de formaldehído con fenol.

6^a - Mejoras, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las que el agente dador o introductor de metileno es la hexametileno-tetramina.

260. 7^a - Mejoras, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las que a la composición de moldeo se le incorpora un álcali, con preferencia un óxido o hidrato de metal alcalino-térreo.

8^a - Mejoras, según lo especificado en la reivindicación 7, en las que el álcali es cal o magnesia.

265. 9^a - Mejoras, según lo especificado en la reivindicación 8, en las que la cal o magnesia se usa en proporción de 1 a 4,5% en peso de la resina de dos fases.

270. 10^a - Mejoras, según lo especificado en la reivindicación 9, en las que se emplea 1% de cal o magnesia y de 6 a 7% de borato de metal alcalino-térreo.

11^a - Mejoras, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las que el borato de metal alcalino-térreo se elige del grupo que comprende los boratos de magnesio, calcio y bario.

275. 12^a - Mejoras, según lo especificado en la reivindicación 11, en las que el borato de metal alcalino-térreo es metaborato cálcico.

280. 13^a - Mejoras, según lo especificado en la reivindicación 12, en las que a la composición de moldeo se le incorpora también ácido ortobórico.

1 8 7 7 9 9



14ª - Mejoras, caracterizadas por un procedimiento para la obtención de composiciones de moldeo nuevas y perfeccionadas, prácticamente tal como se ha descrito anteriormente y en especial con referencia al Ejemplo anterior.

15ª - Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 182.628, sobre "PERFECCIONAMIENTOS EN LAS COMPOSICIONES DE MOLDEO; tal y como queda substancialmente descrita en la presente Memoria que consta de once hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 13 de Abril de 1949.

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED
Por Poder de GOMEZ ACEBO