

29 49



P.- 7834.-
W. E.- Case 25.851.-

191025

29 DIC. 1949

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 700 Braddock Avenue, East Pittsburgh, Pensilvania, Esta-dos Unidos de América, por:

**"UN METODO DE PRODUCIR UNA COMPOSICION RESINOSA
CAPAZ DE USARSE COMO ADHESIVO DE ENDURECIMIENTO
EN FRIO".**

-o-

Este invento se refiere a composiciones resinosas y en particular a composiciones adecuadas para su uso como adhesivos que se endurecen en frío.

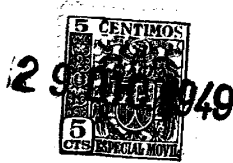
5 Hasta ahora se ha propuesto producir adhesivos que se endurecen en frío haciendo reaccionar un producto de reacción de polihidroxibenceno y aldehído que contenga menos de 0.8 mol de aldehído por mol del polihidroxibenceno y mezclar el producto de reacción, justamente antes de usarlo como adhe-



1 9 1 0 2 5

sivo, con catalizador y aldehido suficientes para hacer la
composición autoreactiva a la temperatura ambiente. Los adhe-
sivos de este tipo se caracterizan por su rápido endurecimien-
to y su excelente fuerza de unión. Sin embargo, los compues-
5 tos de polihidroxibenceno-aldehido son relativamente costo-
sos y el gasto en adhesivos que se endurecen en frío produci-
dos con él es tan elevado que no pueden competir comercialmen-
te con adhesivos tales como la cola, la caseína y similares
para la gran masa de las aplicaciones de los adhesivos en la
10 industria. Así, es más económico producir madera contracha-
pada con resinas convencionales de fenol-aldehido de prensa-
do en caliente que con las resinas de polihidroxibenceno-al-
dehido incluso aunque se requiera el prensado en caliente pa-
ra las primeras.

15 Es deseable producir un adhesivo de endurecimien-
to en frío que tenga propiedades comparables a las del adhe-
sivo de polihidroxibenceno-aldehido que se endurece en frío,
si el coste se redujera en medida considerable. Sin embar-
go, es necesario que el adhesivo de endurecimiento en frío
20 posea una vida activa de al menos 3 horas aproximadamente,
teniendo al propio tiempo una suficiente capacidad de reac-
ción a la temperatura ambiente, 25° C, para permitir la con-
secución de esencialmente la mayor parte de la fuerza de unión
definitiva dentro de la-s 12 a 24 horas siguientes a la apli-
25 cación sobre las superficies que se están uniendo. La pre-
paración y aplicación del adhesivo de endurecimiento en frío
deben ser posibles sin equipos especiales.

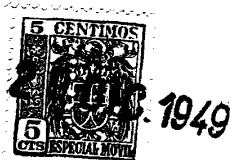


191025

5 Una importante característica requerida a un adhesivo de endurecimiento en frío es una viscosidad controlable para acomodarlo a la aplicación particular en cada caso. Así, para madera porosa, cartón y similares, a fin de que sea suficiente sólo una pequeña cantidad del adhesivo, éste debe tener viscosidad suficiente para impedir su penetración indebi-
10 da en los poros, lo que dejaría una junta pobre. También, cuando se aplica a superficies relativamente no porosas, tales como laminados fenólicos, la viscosidad puede ser baja, permitiendo que opere satisfactoriamente una pequeña cantidad del adhesivo.

15 Anteriormente se ha propuesto combinar una mezcla de una resina de fenol-formaldehído y una resina de resorcina-formaldehído, poseyendo la combinación algunas de las ventajas propiedades de la resina de resorcina-formaldehído, aunque siendo menos costosa que si se preparara a partir totalmente de la resina de resorcina-formaldehído. Sin embargo, tales combinaciones no han sido particularmente adecuadas para su uso como adhesivos de endurecimiento en frío.
20 La fuerza de unión es baja, a menos que se emplee una prensa en caliente. En esencia, tales composiciones son mezclas mecánicas y no poseen propiedades óptimas.

25 De acuerdo con el invento, puede prepararse un adhesivo de endurecimiento en frío, con propiedades físicas controlables para acomodarse a una amplia gama de requisitos y con una fuerza de unión sobresaliente, a partir de un fenol, polihidroxibenceno y un aldehído, siguiendo un

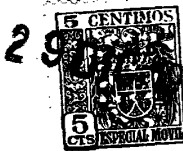


1 91 025

proceso de reacción específico. Las composiciones así producidas son poco costosas en comparación con los productos totalmente polihidroxibencénicos y tienen una estabilidad adecuada de modo que pueden guardarse durante períodos prolongados de tiempo sin deterioro y, cuando son activadas, poseen una adecuada vida activa al propio tiempo que son auto-reactivas dentro de un razonable período de tiempo para permitir la producción de uniones de gran resistencia, partiendo de las mismas, dentro de 12 a 24 horas.

10 . Ahora se describirán varias realizaciones preferidas del invento, a modo de ejemplo.

Una composición resinosa según el invento se prepara haciendo reaccionar un mol de un fenol monovalente, que comprende al menos un fenol seleccionado del grupo consistente en hidroxibenceno, cresoles, xilenoles, y ácido cre-sílico, y entre 0.75 y 1.1 moles de un aldehído seleccionado del grupo consistente en formaldehído y polímeros de formaldehído. Aldehídos adecuados son soluciones acuosas de formaldehído, paraformaldehído y otros trioximetilenos. El fenol y el aldehído se hacen reaccionar en un recipiente de reacción cerrado equipado con una columna de reflujo y los medios usuales para calentar y enfriar. La reacción se cataliza con una cantidad sustancial de un catalizador alcalino de polimerización. Para este fin, se introduce dentro de la mezcla de reacción entre 0.2 % y 5 % en peso, referido al peso del fenol, de al menos un catalizador alcalino adecuado para su uso en la polimerización de la reacción del



29191025

fenol y el aldehído. Catalizadores adecuados para esta finalidad pueden elegirse del grupo consistente en hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos, óxidos e hidróxidos de metales alcalino-térreos, fosfato trisódico, sodamida, amoníaco, hexametilentetra-amina y diaminas hidrocarbурadas primarias. Como otros ejemplos específicos, hidróxido sódico, hidróxido potásico, óxido de calcio, hidróxido bórico, carbonato sódico, bicarbonato sódico, etilendiamina y propilendiamina, son todos eficaces. Cualquier catalizador alcalino adecuado para la reacción del fenol y el aldehído puede usarse.

La reacción de la mezcla catalizada de fenol y aldehído se realiza en un medio no reactivo, líquido, susceptible de someterse a reflujo, que hierva entre 60 y 110° C, en una cantidad de al menos 10% del peso de los reactivos. Medios líquidos adecuados de este tipo son el agua, que puede introducirse convenientemente junto con el formaldehído como formaldehído acuoso 37%. Sin embargo, son satisfactorios el metanol, etanol, isopropanol, tolueno más alcohol, o mezclas de los mismos entre sí o con agua. A causa de su coste, ausencia de inflamabilidad y otras propiedades deseables, se preferirá el agua de ordinario.

La reacción del fenol y el aldehído en presencia del medio líquido se realiza bajo reflujo hasta que, en esencia, no esté presente formaldehído libre y se produzca un polímero condensado en la fase A de fenol-aldehído, resinoso, de viscosidad predeterminada. Con agua o un medio de reflu-

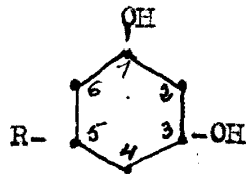


1 91 025

jo de punto de ebullición ligeramente superior, aproximada-
mente al menos 1/2 hora de reflujo es adecuada para alcanzar
un grado adecuado de resinificación. Sin embargo, se ha com-
probado que es preferible someter a reflujo durante un tiem-
5 po más largo para asegurar una resina soluble en la fase A,
del grado requerido de peso molecular, para proporcionar una
viscosidad adecuada del producto adhesivo final: De 1 a 2
hora de reflujo han dado resultados excelentes. Este tiem-
po puede prolongarse a tanto como 6 horas, cuando se use al-
10 guno de los catalizadores menos potentes, tal como el amo-
niaco. También, cuando se use las cantidades mayores de ca-
talizador, el tiempo puede reducirse, al paso que con las
cantidades mínimas de catalizador, el reflujo puede conti-
nuarse en tanto como 12 horas. Como quiera que el tipo de
15 fenol y la proporción molar de fenol a formaldehído afectan
también a la reacción, no pueden darse magnitudes precisas
de catalizador y tiempos de reflujo, pero la reacción debe
más bien continuarse hasta que se produzca un producto re-
sinoso fenol-aldehído. En solución al 50%, el producto re-
20 sinoso, en general, puede tener una viscosidad de 5 a 80 cen-
tipoisés, pero estos valores pueden ser excedidos. Si hay
un gran exceso de medio de reflujo, puede separarse al fi-
nal de este tiempo por destilación bajo vacío, aunque una can-
tidad sustancial del medio debe estar presente para que ten-
ga lugar una reacción subsiguiente.
25

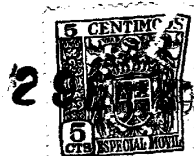
Al producto de reacción resinoso de fenol-aldehído en fase A, se le añaden entre 0.2 y 2 moles de un polihí-

droxibenceno con la fórmula



5 donde R es seleccionado del grupo de radicales monovalentes consistente en hidrógeno, hidroxilo, carboxilo, haluro, oxihidrocarburo, y radicales hidrocarburos alifáticos saturados y no más de uno de los radicales hidrógeno en las posiciones 2, 4 y 6 sustituidos desde este grupo excluyendo el hidrógeno. Aun cuando pueden añadirse más de 2 moles del polihidroxibenceno por mol de fenol, el coste del producto aumenta. También, el control de la reacción resulta más difícil. Ejemplos de polihidroxibencenos específicos adecuados son resorcina, ordina (1,3-dihidroxi-5-metil benceno), pirogalol (1,2,3-trihidroxibenceno), 1,3,4-trihidroxibenceno, 1,3,5-trihidroxibenceno (floroglucina), 1,3,5-6-tetrahidroxibenceno, 1,3-dihidroxi-5-metoxibenceno, 1,3-dihidroxi-4-clorobenceno, ácido 1,3-dihidroxi-5 benceno carboxílico, ácido 2,4-dihidroxi benzoico (ácido beta-resorcílico), 1,3-dihidroxi-4-etil benceno y 1,3-dihidroxi-5-clorobenceno. En 10 lo que sigue, la resorcina se mencionará específicamente como típica de todos los polihidroxibencenos adecuados que pueden emplearse individualmente o en cualquier mezcla entre sí en forma similar.

25 Al mismo tiempo que el polihidroxibenceno es añadido al producto resinoso de fenol-aldehído en el recipien-



1 91 025

te de reacción, o poco después, puede añadirse, si es preciso, una pequeña cantidad adicional del aldehído para proporcionar un total de entre 0.5 y 0.75 mol de aldehído por mol de fenol y polihidroxibenceno combinados. De ordinario, todo el aldehído requerido ha sido introducido con el fenol evitando así la necesidad de añadirlo en dos veces. Toda la mezcla se somete luego a una segunda fase de reacción bajo calor durante al menos 1/2 hora para producir una composición resinosa con una viscosidad de entre 20 y 600 centipoises para una solución de la misma en un disolvente de baja viscosidad que contenga 50% de sólidos resinosos. Por encima de una viscosidad de 600 centipoises, el producto ha resultado en exceso reaccionado y su fuerza de unión y su estabilidad se menoscaban mucho. Haciendo reaccionar durante períodos de tiempo más largos de 1/2 hora, se obtienen composiciones resinosas más viscosas, que son progresivamente más adecuadas para tratar materiales más porosos a unir.

La reacción del polihidroxibenceno, de la resina de fenol-formaldehído y del aldehído añadido en presencia del medio de reflujo puede realizarse sometiendo a reflujo durante todo el período de esta segunda fase de la reacción. Sin embargo, se han obtenido adhesivos polímeros conjuntos inesperadamente superiores sometiendo a reflujo durante la mitad a tres cuartos de la segunda fase, separando luego el medio de reflujo del producto de la reacción y calentando el producto de reacción sin someter a reflujo a una temperatura de entre 100° C y 125° C durante no más de una hora. La

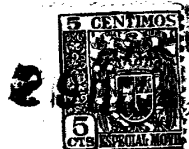


29 91 025

separación del medio de reflujo se efectúa convenientemente por destilación en vacío. La estabilidad del producto resinoso y otras características se mejoran notablemente por esta operación de separación del medio y calentar el producto resinoso sin reflujo.

El producto de reacción resultante del fenol, polihidroxibenceno y aldehído es un polímero resinoso conjunto. Puede disolverse en disolventes orgánicos para producir soluciones estables que resistirán el almacenamiento durante períodos de tiempo prolongados, sin deteriorarse. Disolventes adecuados son el metanol, etanol, isopropanol, mezclas de tolueno-alcohol, mezclas de xilol-alcohol, mezclas de éstos entre sí y con una gran cantidad, hasta de 80%, de agua. Soluciones desde 30 a 60% de sólidos de resina son especialmente adecuadas para su uso posterior como adhesivos, pero pueden usarse concentraciones tanto mayores como menores de sólidos de resina. Las soluciones son estables y pueden conservarse durante períodos de tiempo prolongados sin precipitación, gelificación u otros efectos perjudiciales.

Para emplear la solución del polímero conjunto de fenol, polihidroxibenceno y aldehído, como adhesivo que se endurece en frío, se hace autoreactivo por adición al mismo de más aldehído para proporcionar un total de entre 0.9 y 1.5 moles de aldehído por mol de fenol y polihidroxibenceno combinados y un hidróxido de metal alcalino en una cantidad para proporcionar un total desde 0.5% a 5% referido al peso del fenol y polihidroxibenceno totales para dar un pH de más de



01025

6.8. Hidróxidos adecuados son el hidróxido sódico y el potásico. Resulta una composición autoreactiva y debe aplicarse a materiales como adhesivo dentro de las 3 a 4 horas, ya que gelificará a la temperatura ambiente pronto después de este período, cuyo tiempo es denominado vida "en el cazo" o vida "activa" del adhesivo. Cuando los materiales tratados con el adhesivo autoreactivo se superponen y aprietan bajo presión, se obtienen uniones de alta resistencia en 12 a 24 horas a la temperatura ambiente (25° C) o antes si se calientan a mayores temperaturas.

Los ejemplos siguientes son típicos de la práctica del invento.

Ejemplo 1.

En una vasija de reacción provista de columna de reflujo y del agitador controles de temperatura y similares usuales, se introdujo un mol de fenol (hidroxi benceno), un mol de una solución acuosa al 37% de formaldehído y 1% de hidróxido sódico referido al peso del fenol. La mezcla se sometió a reflujo durante 1.5 horas y al final de este tiempo no había en esencia formaldehído libre presente y el fenol había reaccionado con el formaldehído para formar un polímero resinoso de entre 5 y 10 centipoises de viscosidad. Luego se añadió al producto de la reacción un mol de resorcina y 0.3 moles de formaldehído acuoso adicional. La mezcla se sometió a reflujo entonces durante otras 1.5 horas y luego se diluyó con metanol para formar una solución con 50% de sólidos. La composición resinosa tenía una viscosidad de



049

1 91 025

48 centipés. La composición tenía una excelente estabilidad.

5 La composición de este ejemplo se hizo adecuada para su uso como adhesivo por adición de 0,8%, referido al peso de la solución, de hidróxido de sodio adicional y suficiente paraformaldehído para proporcionar un total de 1.35 moles de formaldehído por mol de fenol y resorcina combinados. La composición así preparada tiene una vida activa de 4 horas a 25° C. Después de aplicarse a bloques de lamina-
10 do de fenol-formaldehído a base de algodón y prensarse a 1.75 Kg/cm² durante 12 horas y envejecerse luego, después de 5 días a la temperatura ambiente, la resistencia de la unión al cizallamiento tenía un valor de aproximadamente 250 Kg/cm². La resistencia de la unión de este adhesivo es tan elevada o más
15 que cualquier adhesivo de endurecimiento en frío preparado solamente de resorcina y formaldehído.

Otras composiciones se prepararon sometiendo a reflujo el fenol y el formaldehído desde 1/2 horas a 2 horas, luego se añadieron las mismas cantidades de resorcina y el
20 aldehído adicional, tratando todavía como en este ejemplo. Las soluciones de los productos finales de reacción resultantes variaban en viscosidad en proporción al tiempo de reflujo.

Ejemplo II

25 En un recipiente de reacción similar al del ejemplo 1, se introdujeron 282 partes en peso de fenol y 243 partes en peso de formaldehído acuoso 37%, proporcionando canti-



1949

101025

5 dades equimolares de ambos, y 2.82 partes en peso de hidróxi-
do sódico. La mezcla se sometió a reflujo durante 2 horas,
al final de cuyo período no había presente en esencia formal-
dehído libre y el fenol y el formaldehído se habían conden-
sado para forma un polímero resinoso en fase A. Se añadie-
ron entonces 174 partes en peso de resorcina, siendo la re-
lación molar de fenol a resorcina de 1 a 0.53. La mezcla se
sometió luego a reflujo durante 1.5 horas más. Entonces se
separó la mayor parte del agua por destilación en vacío des-
pués de las 1.5 horas del segundo período de reacción y el
10 producto resinoso se calentó sin reflujo con lo cual la tem-
peratura llegó a entre 110 y 120° C, y entonces se devolvió
el disolvente. Cuando se diluyó para formar una solución con
50% de sólidos, el producto conjunto de reacción tenía una
15 viscosidad de 450 centipoises. La composición se disolvió
en una mezcla de agua y metanol, en la proporción de una par-
te de metanol por 2.3 partes de agua, para producir una solu-
ción con 50% de sólidos de resina. El producto resultante
tenía buena estabilidad al guardarse durante períodos de tiem-
po prolongados.
20

25 Cuando se añadieron 1.4 partes de hidróxido sódico
a la composición resinosa de este ejemplo junto con 90 par-
tes en peso de paraformaldehído, se produjo un adhesivo auto-
reactivo que tenía una vida activa de aproximadamente 4 ho-
ras a 25° C. Después de aplicarse a laminados fenólicos de
algodón, produjo una unión con una resistencia al cizallamien-
to de aproximadamente 204 Kgs/cm² después de envejecimiento en



5 días a 25° C. Cuando se hirvió además durante 3 horas en agua, la resistencia de la unión aumentó a 236 Kgs/cm².

Ejemplo III

5 En un recipiente de reacción se introdujeron 282 partes en peso de fenol y 243 partes en peso de solución acuosa al 37% de formaldehído, proporcionando una relación de un mol de fenol por un mol de formaldehído. Después de añadir 3.2 partes en peso de hidróxido sódico, la mezcla se sometió a reflujo durante 2 horas. Se añadieron entonces 220 partes
10 en peso de resorcina por cada mol de fenol. Se añadieron también en este momento 0.08 moles de paraformaldehído. La mezcla se sometió a reflujo durante otro período de 1.5 horas, después de lo cual se separó el agua por destilación en vacío, y luego la temperatura del producto/de reacción se aumentó a aproximadamente 120° C durante 30 minutos más. Una
15 mezcla de 2.3 partes de agua y una parte de metanol se añadió para producir una solución estable de 50% de sólidos de resina con una viscosidad de 400 centipoises.

20 Para usar esta solución como adhesivo, se añadieron 1.5 partes en peso de hidróxido sódico y 45 partes en peso de formaldehído haciendo autoreactiva la composición. En este estado, tenía una vida activa de aproximadamente 3.5 horas a 25° C. Tiras de laminado de fenol-formaldehído a base de algodón unidas con este adhesivo tenían una resistencia de unión de 237 Kgs/cm² después de 5 días a la temperatura ambiente.
25

Ejemplo IV

En un recipiente de reacción como se ha expuesto



191025

5 en el Ejemplo I, se introdujeron 432 partes en peso de m,p-cresol, 324 partes en peso de formaldehido acuoso 37% y 2.16 partes en peso de hidróxido sódico, y la mezcla se sometió a reflujo durante 1/2 hora. Se añadieron luego 236 partes en peso de resorcina y la mezcla se sometió a reflujo durante una hora más. Después de añadir 320 partes en peso de metanol 95%, creando una solución con 50% de sólidos de resina, la solución tenía una viscosidad de 200 centipoises.

10 Al añadir 0.8 partes en peso de hidróxido sódico a 100 partes de la solución y 20 partes de una mezcla a partes iguales de harina de cáscara de nuez y paraformaldehido, se obtuvo un adhesivo de endurecimiento en frío con una vida activa de 4.25 horas.

Ejemplo V

15 En un recipiente de reacción se introdujeron 460 partes en peso de ácido cresílico, 324 partes en peso de formaldehido acuoso 37% y una parte de hidróxido sódico. La mezcla se sometió a reflujo durante 1/2 hora. Luego se añadieron 236 partes en peso de resorcina y la mezcla se sometió a reflujo durante otra 1/2 hora. El producto era adecuado para usarlo como adhesivo.

Ejemplo VI

25 En un recipiente de reacción como en el ejemplo 1, se introdujeron 94 partes en peso de fenol y 30 partes en peso de paraformaldehido, siendo de 1:1 la relación molar, y 8 partes en peso de solución de hidróxido amónico acuoso 28%, y 30 partes en peso de metanol 95% como medio de reflujo, y



2 194

1 91 025

la mezcla se sometió a reflujo durante 6 horas. Resultó un polímero resinoso en fase A de unos 10 centipoises. A este producto se le añadieron 110 partes de resorcina y 9 partes de paraformaldehído y se sometió a reflujo durante 1.5 horas; se produjo un polímero conjunto con iguales proporciones molares de fenol y resorcina. El producto se disolvió en un disolvente compuesto de agua y metanol suficientes que, añadido al metanol original, dió un disolvente 50% de alcohol metílico-50% de agua. La solución tenía 50% de sólidos de resina y su viscosidad fué de 40 centipoises.

Añadiendo 0.5 partes en peso de hidróxido sódico por 100 partes de la solución y 20 partes de una mezcla a partes iguales de paraformaldehído y harina de cáscara de nuez, se obtuvo una composición auto-reactiva con una vida activa de 4 horas. Aplicada a un laminado fenólico produjo una unión con resistencias al cizallamiento de 224 Kgs/cm².

La necesaria cantidad de hidróxido de metal alcalino para proporcionar un pH de más de 6.8 en la solución del polímero conjunto puede añadirse convenientemente al recipiente de reacción hacia el final de la última fase de reflujo. Sin embargo, puede añadirse en cualquier momento antes del uso de la composición como adhesivo.

El incremento final de formaldehído o de un polímero de formaldehído que hace auto-reactiva la composición, que se añade en una cantidad para producir un total de entre 0.9 y 1.5 y, con preferencia, 1.25 a 1.35 moles de formaldehído por mol de fenol y polihidroxibenceno combinados, puede añ-



C.1949 1 91 025

dirse solamente en el momento en que la composición ha de emplearse como adhesivo de endurecimiento en frío. Para algunos fines, el formaldehído, con preferencia paraformaldehído, puede mezclarse ventajosamente con cáscaras en estado de división, tal como harina de cáscara de nuez, harina de cáscara de coco y similares. Pueden combinarse hasta 2 partes de harina de cáscara por parte de aldehído. Se han obtenido adhesivos excelentes mezclando partes iguales de harina de cáscara, tal como harina de cáscara de nuez, y paraformaldehído, e introduciendo esta mezcla en la cantidad requerida en la solución del producto de reacción conjunto de fenol-resorcina-formaldehído. La composición así producida es adecuada para su aplicación a las superficies de materiales a unir por medio de espátulas, brochas, recubrimiento con rodillos o dispositivos similares para aplicar el adhesivo.

La composición resinosa activada con hidróxido de metal alcalino hasta un pH por encima de 6.8 y con formaldehído total suficiente es un adhesivo notable de endurecimiento en frío con una alta resistencia de unión al propio tiempo que posee una buena vida activa o en el caso. Sin embargo, no queda limitada para su uso como adhesivo de endurecimiento en frío, sino que puede emplearse junto con calor. Cuando materiales tratados con la composición auto-reactiva se calientan durante unos minutos a 80° C a 90° C, se aseguran uniones de resistencia casi definitiva. La presión aplicada a materiales que se unen mediante adhesivo con la composición de este invento puede variar desde 0.35 a 25 Kgs/cm²



1 9 1 0 2 5

2 9

hasta que el adhesivo fragua, esto es, desde 12 a 24 horas a la temperatura ambiente. La composición adhesiva activada puede aplicarse a todos los tipos de materiales porosos o semiporosos, tales como madera, plásticos, tela, fieltro, productos minerales y similares, para unirlos adhesivamente entre sí.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 7 de Enero de 1949, bajo el número 69842, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto Ley sobre Propiedad Industrial.

---- N O T A ----

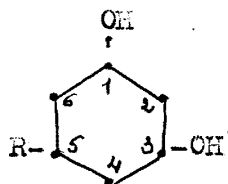
Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, son los siguientes:

1º. Un método de producir una composición resinosa capaz de usarse como adhesivo de endurecimiento en frío, caracterizado por hacer reaccionar un mol de al menos un fenol seleccionado del grupo consistente en hidroxibenceno, cresol, xilenol y ácido cresílico, y entre 0.75 y 1.1 moles de al menos un aldehído seleccionado del grupo consistente en formaldehído y polímeros de formaldehído, en presencia de



1 91 025

entre 0.2 y 5% en peso, referido al fenol, de al menos un catalizador alcalino de polimerización, realizándose la reacción en un medio de reflujo líquido, no reactivo, que hierve por debajo de 110° C, en una cantidad de al menos 10% del peso de los reactivos, siendo el conjunto sometido a reflujo hasta que virtualmente no esté presente formaldehído libre y se produzca un polímero resinoso de fenol-aldehído en fase A, mezclar en el producto de reacción resinoso entre 0.2 y 2 moles de un polihidroxibenceno con la fórmula



donde R es seleccionado del grupo de radicales monovalentes consistentes en hidrógeno, hidróxilo, carboxilo, haluro, oxihidrocarburo, y radicales hidrocarburos alifáticos saturados, y no más de uno de los radicales hidrógeno en las posiciones 2,4,6 sustituidos desde este grupo excluyendo hidrógeno, y proporcionar una cantidad suficiente del aldehído por adición adecuada en este momento hasta un total de entre 0.5 y 08 moles de aldehído por mol de fenol y polihidroxibenceno combinados, y someter luego a reflujo la mezcla durante al menos media hora para producir una composición resinosa con una viscosidad de entre 20 y 600 centipoises en una solución de la misma de 50% de sólidos resinosos.

2°. Un método según se reivindica en el punto 1°, caracterizado por destilar en vacío el medio de reflujo des-



C. 1949

1 91 025

de la mezcla después de someter a reflujo, y calentar luego la mezcla durante no más de una hora a una temperatura de entre 100° C y 125° C.

5 3°. Un método según se reivindica en los puntos 1°. o 2°. , caracterizado por que el fenol consiste en hidroxibenceno y el polihidroxibenceno consiste en resorcina.

10 4°. Un método según se reivindica en los puntos 1°. , 2°. o 3°. , caracterizado por añadir a la composición resinosa alcali suficiente para producir una solución de un pH superior a 6.8, y añadir también aldehído suficiente para proporcionar un total de entre 0.9 y 1.5 moles del aldehído por mol, de fenol y polihidroxibenceno, no combinados.

15 5°. El método de producir una composición resinosa, en esencia como se ha descrito en lo que antecede.

6°. Un método de producir una composición resinosa capaz de usarse como adhesivo de endurecimiento en frío.

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

20 Esta Memoria consta de diez y nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 29 DIC. 1949

P. A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder

M/L/L