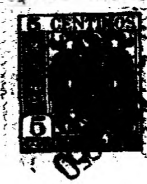


192237

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



192237

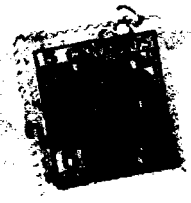
MEMORIA DESCRIPTIVA
=====

correspondiente a una PATENTE DE INVENCION, por 20 años, a favor de la sociedad VITEX, S.A., Anciens Etablissements J. CANOUET, de nacionalidad francesa y residente en LE BOUSCAT (Gironde) FRANCIA, Avenue de l'Ermitage, por: "PROCEDIMIENTO DE REPARACION DE RESINAS FENOPLASTES".

- o - o -

- El método corriente de fabricación de resinas fenoplastes modificadas, consiste en combinar un fenol y un aldehído y, espues deshidratación en vacío, en condensar la fenoplaste obtenida con la colofonia. Con frecuencia
- 5.- debido a un calentado demasiado prolongado o a una temperatura excesivamente elevada en el transcurso de la deshidratación, los productos obtenidos a partir de la resina, son difícilmente solubles en los aceites, en el momento de su transformación en barnices y a veces la
- 10.- resina misma se convierte insoluble en la colofonia.

- La colofonia proviene de fábricas tratanto la gema de los coníferos. Se prepara por destilación de la esencia de terebintina contenida en la germa y colada en barriles. Durante la prepración de la resina modificada, los barriles deben estar abiertos y la colofonia fundida. Existen
- 15.- pérdidas de manipulación y los calentados repetidos a que



debe someterse la colofonia producen la formación de cuerpos pegajosos e insaponificables, la transformación de ácidos primitivos de la germa en ácidos isómeros, y la

20.- formación de productos colorados.

El presente invento evita los inconvenientes del método descrito produciendo una resina de calidad superior a un precio menos elevado. El principio del procedimiento consiste en reemplazar la colofonia por la gema y por consiguiente los ácidos de la colofonia por una solución de ácidos primitivos de la gema. Se añade pues a la fenoplaste, antes de su deshidratación la gema, ya sea en forma que permite por si misma una mezcla perfecta por ejemplo una emulsión, ya sea aún empleando un solvente del fenoplaste y de la gema, tal como el alcohol etílico o el alcohol butílico.

25.-

30.-

La deshidratación se realiza entonces muy rápidamente, la esencia de terebintina de la gema arrastra el agua y el fenol no combinado sin riesgo de recalentado, con caída del índice del oxhidrilo.

35.-

Un modo de realización del procedimiento según el invento consiste en conducir la operación en tres fases :

1ª.- Condensación del fenol y del aldehído en presencia de un alcalí, seguido o no de lavado.

40.- 2ª.- Introducción de la gema en forma conveniente, como se ha indicado más arriba y destilación de los productos volátiles, agua, solvente, esencia de terebintina.

3ª.- Cocción, seguida o no de esterificación.

Otra forma de realización particular del procedimiento según el invento, consiste en efectuar la operación en una sola fase, condensando simultáneamente la gema, el fenol, y el aldehído. En estas condiciones no es necesario emplear la gema en forma de emulsión, ni de una solución

45.-



22 MAR 1959

dentro de un solvente común a la gema y al fenoplaste
50.- pero es necesario mantener una agitación constante durante toda la operación

La operación puede catalizarse, ya sea por los ácidos resínicos de la gema misma, ya sea por los catalizadores diversos, no necesariamente alcalinos.

55.- En fin, es igualmente posible obtener productos nuevos, modificando el orden de introducción de los reactivos de los productos de condensación de la gema con el fenol, según las indicaciones conocidas establecidas, o de la gema con el aldehído, pudiendo nacer en la mezcla reaccional.
60.-

El procedimiento evita:

a).- la destilación prealable de la gema, la puesta en barriles después de fracturada y la fusión de la colofonia con los inconvenientes indicados: gasto de combustible, embalaje, manutención, pérdidas de manipulación,
65.- pérdidas de calidad debido a calentados sucesivos.

b).- la deshidratación delicada en vacío de la resina primaria y la dificultad de obtener productos rigurosamente constantes.

70.- c).- en los barnices, el amarillento exagerado y las dificultades de secado debido a la presencia de fenoles que, en el nuevo procedimiento, son más fáciles de eliminar.

La utilización de una solución de colofonia no conduce a resultados idénticos, y solo se consigue las ventajas
75.- indicadas en "a" en el caso de que la colofonia se obtenga en solución, como por ejemplo en la extracción por los solventes de maderas resinosas.

Los ejemplos datos a continuación ilustran el modo

80.- de realización en tres etapas del procedimiento, según el invento:

EJEMPLO I.

a) - una molécula de fenol y dos moléculas de formol, o sea:

85.- - 400 partes de fenol a 94 %

- 800 partes de formol en solución a 30 %.

se condensan a 60-70° C en presencia de 10 partes de solución acuosa de sosa cáustica a 50 %, en una caldera pudiendo alternativamente calentarse a 210° o enfriarse por una

90.- corriente de agua y unida a un refrigerante pudiendo funcionar en marcha ascendente o descendente. La operación de condensación dura 8 horas bajo reflujo. La resina primaria obtenida contiene 50 % de agua.

b) - se añade entonces gema en solución dentro de
95.- 20 partes de alcohol butílico (para 100 partes de gema) de manera a obtener una mezcla conteniendo :

- 87 partes de ácidos resínicos primitivos.

- 13 partes en peso calculado en seco de resina fenoplaste "a".

100.- La destilación de los productos volátiles se hace, sin espuma, en 45 minutos. Se recoge a la salida del refrigerante una mezcla de -agua, alcohol butílico, esencia de terebintina-, esencia de terebintina, que se separa en dos capas : una capa inferior agua - alcohol butílico,

105.- que se recupera y rectifica para separar los constituyentes, y una capa esencia de terebintina - alcohol butílico, que puede ser utilizada en la operación siguiente. En el transcurso de esta operación las trazas del fenol no condensado destilan.

192237

22

110.- c) - temperatura es entonces elevada en media hora a 210° C. y mantenida durante una hora.

Se obtiene una resina dura, muy clara, soluble a frío en alcohol de 95%, presentando las siguientes características:

115.- { - índice ácido : 148,5
 { - índice oxhidrilo: 67,6
 (- punto de fusión: 96-100-10- (al bloque Maquenne)

Por esterificación en la glicerina y calentado a 260 - 270° se obtiene una resina de igual coloración :

120.- - Índice ácido : 17,25
 - Punto de fusión: 96°-103°-110°

EJEMPLO II.

Se opera de igual manera que para el ejemplo I, pero la esterificación de la resina se obtiene a la pentearitrita.

125.- - Índice de ácido : 26,9
 - Punto de fusión : 115°-120°-127°

la resina es menos clara que en el ejemplo I.

EJEMPLO III.

La operación sigue el mismo curso que en el ejemplo

130.- I. pero la gema adicionada de 5 % de ácido oxalico (calculado sobre los ácidos resínicos de la gema). La resina obtenida es más clara que en los ejemplos II y I.

- Índice ácido : 145,5
- Punto de fusión: 85°-90°-97°

135.- EJEMPLO IV.

La operación se realiza en la forma indicada en el ejemplo I. pero con el alcohol etílico en lugar del alcohol butílico; el procedimiento sigue siendo el mismo pero la operación es más difícil de realizar debido a la formación

140.- de espuma que persiste hasta cerca de los 200°. La resina obtenida es igualmente clara que en los ejemplos I y II.

- Índice ácido : 141

192237

226

- Índice oxhidrico : 101, 2
- Punto de fusión : 96°-100°-105°

145.- EJEMPLO V.

La gema se emplea sin haberse transformado en solución y la mezcla gema + resina fenoplaste es emulsionada por adición de:

- 21 litros de solución de amoniaco a 25 %.
 - 18 litros 1/2 de agua
- 150.- para 100 kilos de mezcla de :
- 13 partes de resina fenoplaste (calculada en seco)
 - 87 partes de ácidos resínicos de la gema.

La operación se realiza como en el ejemplo I.

155.- La resina obtenida es más colorada que en los ensayos precedentes

- Índice oxhidrilo : 82,5
- Índice ácido : 132,5
- Punto de fusión : 98°-103°-107°

160.- Los ejemplos que siguen ilustran el modo de realizar en una sola etapa el procedimiento según el invento.

EJEMPLO VI.

Se introducen en 390 partes de gema, calentada a 150°, 45 partes de una resina fenoplaste preparada a partir de una molécula de paracresol, 0,835 moléculas de formol bajo forma de solución a 30%, en presencia de ácido sulfúrico como catalizador, neutralizando después reacción por cal apagada. Se introduce seguidamente el tercio de una molécula de formol bajo forma de paraformaldehído, calculado con relación a la resina fenoplaste y se calienta media hora a 150°-160°. Se añade luego 33 partes de glicerina, haciendo subir la temperatura a 260°, manteniéndola durante 8 horas, de las cuales una hora en vacío. Se obtiene una resina muy clara, de un índice ácido de 22,4 y un punto

165.-

170.-



175.- de fusión 78-84 grados.

EJEMPLO VII.

215 partes de una mezcla de para, meta y orto cresol punto de fusión : 195-210°) se mezclan a 50%, por agitación con 5,4 partes de una solución de potasa a 50% en el agua.

180.- Se añaden luego lentamente 400 gramos de una solución acuosa de formol a 30%, haciendo subir la temperatura a 80°. Se calienta agitando, a 80-90° durante dos horas y media, luego se calienta hasta ebullición a reflujo a 105° durante tres horas.

185.- Reposando se forman dos capas : la capa inferior que es la resina y la capa superior, la capa acuosa. Esta se elimina por decantación lo que es fácil, estando la resina bastante dura. La resina ligeramente calentada por agua caliente, se lava dos veces mediante agua **hirviendo** para eliminar el catalizador. Se obtiene una resina blanquecina conteniendo aún 30 % aproximadamente de agua, que se trata de la siguiente manera :

190.- 45 partes de esta resina se añaden a 150° lentamente, agitando, en 390 partes de resina de pino marítimo conteniendo alrededor de 30 % de resina de terebintina (gema preal-

195.- blemente lavada y tratada por un procedimiento corriente por ácido oxálico). Después calentado durante una hora a 150° se obtienen 13 partes de agua procedentes de la resina fenólica y 24 partes de esencia de resina de terebintina.

200.- Se hace subir la temperatura a 260° añadiendo 30 partes de glicerina. Durante la esterificación se forma agua que destila con el resto de la esencia de terebintina, o sea 60 partes. Se calienta 5 horas a 260° y se obtiene una resina de índice ácido 30,2, punto de fusión 82-88 grados,

192237

26

205.- perfectamente compatible con un standoil de aceite de lino de 100 prise.

EJEMPLO VIII.

210.- 230 partes de gema conteniendo 15% de esencia de terebintina se mezclan con 45 partes de fenol y 20 partes de paraformaldehido. Una vez haber calentado durante una hora a 125-130 grados, se añaden 30 partes de glicerina elevando la temperatura a 250 grados.

215.- Destila primero una mezcla de esencia de terebintina y agua, luego aceite de resina y agua de la esterificación de los ácidos resínicos para la glicerina. Cuando el índice ácido de una muestra es aproximadamente 25, se expulsan los productos volátiles en vacío de 25-50 milímetros de mercurio.

220.- Se obtienen 223 partes de una resina ligeramente morena de índice ácido 14, punto de fusión 105-113° (al bloque Maquenne) que es muy soluble en el spirit-white.

EJEMPLO IX.

225.- Se hace hervir a reflujo durante seis horas una mezcla de 180 partes de gema corriente, 300 partes de formol 30% y 12 partes de ácido oxalico cristalizado.

230.- Luego se añaden 20 partes de fenol y se hace hervir durante aproximadamente una hora y cuarto al reflujo. Una vez reposado se decanta la capa acuosa (240 partes) y se expulsa por destilación los residuos de agua y esencia de terebintina. A 150° se introducen 15 partes de glicerina y se eleva la temperatura a 260°, manteniéndola durante 9 horas. La resina (170 partes) se obtiene a un índice ácido de 36,4 y un punto de fusión de 115-120°.

EJEMPLO X.



235.- 360 partes de gema natural y 40 partes de fenol se calientan a 100° y mezclándose con una solución de 24 partes de ácido oxálico cristalizado en 300 partes de formol acuoso a 30% en una hora. Se mantiene seguidamente la temperatura de 100-102° bajo reflujo durante 5 horas; se decanta el agua cubriendo la resina formada, se lava con agua caliente y se calienta a 250° introduciendo 40 partes de glicerina.

245.- Cuando el índice ácido de la mezcla es de 60-80 aproximadamente, se añaden 300 partes del ester glicerico de la solofonia y se continua la esterificación hasta el índice ácido 25 aproximadamente. Se obtiene una resina clara de un punto de fusión 115-122 (al bloque Maquenne) que es bien soluble en los hidrocarburos y puede servir para la fabricación de barnices.

250.- EJEMPLO XI.

255.- Se introduce lentamente durante media hora agitando, 45 partes de dimetiloolparacresol en 381 partes de gema (conteniendo 70% de ácidos resinicos aproximadamente) calentados a 150-160°. Después de una hora de calentado, a 150-160°, ha destinado 5 partes de agua y 10 de esencia. Se eleva la temperatura a 260° aproximadamente introduciendo 33 partes de glicerina, es decir 10% más que la cantidad teórica. Se calienta luego durante tres horas y media a 260° y se expulsa en vacío de 20 milímetros las partes volátiles.

260.- Se obtienen 330 partes de una resina índice ácido 17 y punto de fusión 102-108. Durante la reacción se ha obtenido 73 partes de esencia de terebintina.

Hecha la descripción y aclaraciones precedentes,

192237

22/6

es preciso añadir que los detalles de realización de la
265.- idea expuesta, pueden variar, sin que por ello cambie la
sencia de la invención, que es la que se desprende de los
párrafos que anteceden y se reivindican en la siguiente

N O T A

En resumen: la PATENTE DE INVENCION, cuyo registro
270.- se solicita recaerá sobre las reivindicaciones siguientes:

1ª).- "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE RESINAS FENO-
PLASTES, caracterizado por condensar en caliente un fenol,
un aldehido y la gema de conífero.

2ª).- El mismo procedimiento, según la reivindicación
275.- 1, caracterizado por el hecho de que se realiza primeramen-
te la condensación del fenol y el aldehido, luego se con-
densa con la gema de conífero el fenoplaste así obtenido.

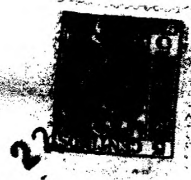
3ª).- El mismo procedimiento, según las reivindica-
ciones 1 y 2 caracterizado por el hecho de que el fenoplas-
280.- te fenoaldehido se obtiene en presencia de un alcali.

4ª).- El mismo procedimiento, según las reivindica-
ciones 1, 2 y 3, caracterizado por el hecho de que se aña-
de la gema al fenoplaste fenol-aldehido en forma de emul-
sión.

5ª).- El mismo procedimiento, según las reivindica-
ciones 1, 2 y 3, caracterizado por el hecho de que se añade
285.- la gema al feno-plaste fenol-aldehido en forma de solución
de esta en un solvente común a la gema y a dicho fenoplaste.

6ª).- El mismo procedimiento, según las reivindica-
ciones 1, 2 y 5, caracterizado por el hecho de que el sol-
290.- vente es un alcohol o una mezcla de alcoholes.

7ª).- El mismo procedimiento, según las reivindica-
ciones 1, 2, 5 y 6, caracterizado por el hecho de que el
solvente es alcohol etílico.



- 295.- 8^a).- El mismo procedimiento, según las reivindicaciones 1, 2, 5 y 6, caracterizado por el hecho de que el solvente es el alcohol butílico.
- 300.- 9^a).- El mismo procedimiento, según las reivindicaciones 1, 2, 5 y 6, caracterizado por el hecho de que el solvente es una mezcla de alcoholes etílico y butílico.
- 10^a).- El mismo procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que se destila durante la operación de agua, la esencia de terebintina y el fenol no combinado.
- 305.- 11^a).- El mismo procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se condensa simultáneamente la gema, el fenol y el aldehído.
- 12^a).- El mismo procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 11, caracterizado por el hecho de que la reacción se pone en presencia de catalizadores añadiéndose a los que constituyen los ácidos primarios normalmente presentes en la gema.
- 310.- 13^a).- El mismo procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por el hecho de que el catalizador utilizado es un catalizador ácido.
- 315.- 14^a).- El mismo procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 12, caracterizado por el hecho de que el catalizador utilizado es un catalizador básico.
- 15^a).- El mismo procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 11, caracterizado por el hecho de que se mantiene una agitación constante durante toda la operación.
- 320.- 16^a).- El mismo procedimiento, según las reivindicaciones 1, 11 y 15, caracterizado por el hecho de que se modifican los productos de reacción modificando el orden de introducción de los reactivos.
- 325.-

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

- 12 -

192237

17ª).- El mismo procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que, se esterifica por la glicerina el producto formado.

18ª).- "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE RESINAS
330.- TERMOPLASTES".

La presente memoria descriptiva consta de doce hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras, componiendo un total de trescientas treinta y cuatro hojas incluidas las presentes.

Madrid, 22 de marzo de 1.950

ANTONIO ESCRIBA
P. P.