

AL/

222 477



222 477

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

a favor de

RESINAS SINTETICAS, S. A. - de nacionalidad española -  
domiciliada en C/ Buenavista, nº 15 - BARCELONA .

por:

" Procedimiento de fabricación de productos de condensación endurecibles."

-----:oOo:-----

M e m o r i a      D e s c r i p t i v a

Ya se conoce la producción de compuestos resinosos con, por lo menos dos grupos epoxi en la molécula, los cuales, por adición de compuestos adecuados, pueden endurecerse y formar productos de elevado peso molecular, in-



fusibles e insolubles. Estas resinas de epóxido o de etoxilina se obtiene con preferencia a base de fenoles divalentes y epíclorhidrina.

5 Además, tambien se conocen compuestos obtenidos eterificando resoles o compuestos análogos (por ejemplo, alcoholes fenólicos), con hidrinas  $\alpha, \alpha'$ -dihalogénicas o epihalogénicas, los cuales constituyen materias primas resinosas que, con endurecedores adecuados, se pueden transformar en productos infusibles e insolubles.

10 Igualmente se conocen desde hace unos veinte años combinaciones resinosas obtenidas por eterificación de novolacas con hidrina epihalogénica. Su empleo como resinas moldeables que, una vez endurecidas, satisfagan los requisitos eléctricos y mecánicos prefijados, no ha sido posible hasta ahora.

15 Los productos obtenidos con los tratamientos conocidos de novolacas corrientes, son productos insolubles o poco solubles en los disolventes que suelen emplearse para epoxiresinas, como cetonas o monoésteres de glicol, y por ser productos infusibles, no pueden utilizarse como resinas moldeables.

20 La invención tiene por objeto un procedimiento perfeccionado que permite la obtención de resinas endurecibles, de las características señaladas, partiendo de novolacas corrientes elaboradas e incluso de novolacas crudas o en curso de formación, mediante los tratamientos que se indican a continuación, acompañados de varios ejemplos prácticos.

25 Por novolacas corrientes se entienden las resinas condensadas en medio ácido a partir de fenol o fenoles sustituidos y aldehidos, con preferencia formaldehido, y

30



desembarazadas de agua, y prácticamente de fenol, destilando una vez terminada la reacción.

5 Según una forma especial de realización de la in  
vención, los productos resinosos de condensación de fenol-  
aldehído del tipo de las novolacas se transforman con epi  
clorhidrina empleando por cada grupo hidróxilo fenólico  
por lo menos dos moles de esta hidrina. En este procedi-  
miento se pierde gran parte de la epiclorhidrina emplea-  
da, pues con un grupo oxhidrilo fenólico sólo puede reac-  
10 cionar 1 mol; por eso resulta antieconómico en alto grado.

Se ha comprobado que a base de una novolaca y  
una hidrina epihalogénica o  $\alpha, \alpha'$ -dihalogénica se pueden  
obtener compuestos resinosos muy apropiados para uso co-  
mo resinas enxurecibles, agregando a la novolaca ciertas  
15 substancias. Se prestan para ello especialmente monofeno-  
les, por ejemplo, fenol, cresol, xilenol, clorofenol, etc.  
o sus éteres glicídicos. Sin embargo, debe tenerse en cuen  
ta que el grado de humectación de la novolaca empleada no  
debe ser muy elevado, si han de obtenerse productos de fá-  
cil manejo. El grado de humectación de la novolaca depen-  
20 de, sobre todo, del cociente

$$Q = \frac{\text{moles de formaldehído}}{\text{moles de fenol usados}}$$

25 y varia con la reacción entre los distintos fenoles y el  
formaldehído. Empleando novolacas preparadas con fenol y  
formaldehído, el valor óptimo de Q es alrededor de 0,5.  
Estos datos sobre el cociente servirán de puntos de refe-  
rencia, sin caracter alguno de limitación.

30

EJEMPLO I

Se mezclan con 170 g. de fenol 440 g. de una novo



laca de fenol-formaldehido, en cuya preparaci3n se eligi3 un  $Q = 0,5$ , y que se descarg3 pr3cticamente de agua y fenol mediante destilaci3n simple; la mezcla se disuelve en 2400 g. de lejia de sosa al 10%, y a 50-60°, agitando, se a±aden de una vez 556 g. de epiclорhidrina. Al poco rato comienza la reacci3n, con desprendimiento de calor. Enfriando se procura que la temperatura no sobrepase 80°.

Despu3s de media hora de agitaci3n, se retira el agua de encima y se lava la resina remanente varias veces con agua hirviente acidulada. Calentando a presi3n reducida se deshidrata. Mediante disoluci3n en acetona y filtraci3n, pueden eliminarse los indicios de sal com3n incluidos en la resina. Luego se separa por destilaci3n el disolvente, al final a presi3n reducida.

#### EJEMPLO II

Se mezclan 185 g. de cresol DAB4 con 440 g. de una novolaca, seg3n se expone en el ejemplo 1°; se disuelve todo en 2400 g. de lejia de sosa al 10%, y se hacen reaccionar con 556 g. de epiclорhidrina. M3todo como en el ejemplo 1°.

#### EJEMPLO III

Se mezclan con 220 g. de xilenol industrial 440 g. de una novolaca, seg3n se expone en el ejemplo 1°; se disuelve todo en 2400 g. de lejia de sosa al 10% y se hace reaccionar con 556 g. de epiclорhidrina. M3todo como en el ejemplo 1°.

#### EJEMPLO IV

Se disuelven en 1800 g. de lejia de sosa al 10%, como se expone en el ejemplo 1°, 440 g. de una novolaca; se agregan agitando 270 g. de 3ter glicidocfenilico, y se hace reaccionar todo con 415 g. de epiclорhidrina. Luego



se continua como en el ejemplo 1<sup>o</sup>.

EJEMPLO V

Se mezclan con 120 g. de fenol 350 g. de una novolaca de cresol-formaldehído en cuya preparación se ha empleado cresol DAB4 con  $Q = 0,5$ , y que se ha descargado prácticamente de agua y cresol por destilación simple; se disuelve todo en 1600 g. de lejía de sosa al 10%, y se hace reaccionar con 370 g. de epíclorhidrina. Método como en el ejemplo 1<sup>o</sup>.

10 EJEMPLO VI

Se mezclan con 140 g. de cresol DAB4, como en el ejemplo 1<sup>o</sup>, 350 g. de una novolaca; se disuelve todo en 1600 g. de lejía de sosa al 10%, y se hace reaccionar con 370 g. de epíclorhidrina. Método como en el ejemplo 1<sup>o</sup>.

15 EJEMPLO VII

Se mezclan 440 g. de una novolaca, como se describe en el ejemplo 1<sup>o</sup>, con 230 g. de p-clorofenol; se disuelve todo en 2400 g. de lejía de sosa al 10%, y se hace reaccionar con 556 g. de epíclorhidrina. Método como en el ejemplo 1<sup>o</sup>. También se ha comprobado que es posible obtener en forma ventajosa compuestos resinosos a partir de una novolaca cruda e hidrina epihalogénica o  $\alpha, \alpha'$ -dihalogénica, y que resultan muy apropiados como resinas endurecibles. En oposición a las novolacas elaboradas, las crudas son mezclas no homogéneas de reacción resultantes de la condensación ácida de fenoles con aldehídos, con preferencia formaldehído. Tales mezclas consisten en una capa inferior de novolaca, que además de agua emulsionada comprende el fenol empleado en exceso, y una capa superior integrada prácticamente por agua. En este caso se pueden obtener productos endurecibles de fácil manejo eterificando una novo-

20  
25  
30



laca cruda con epíclorhidrina en solución alcalina, en presencia del fenol empleado en exceso. La obtención de la novolaca cruda es sumamente sencilla, pues no requiere elaboración ninguna. Se condensa el fenol en solución ácida con formaldehído, y la mezcla de reacción, compuesta de novolaca y fenol libre se hace reaccionar directamente, sin separar el agua, con epíclorhidrina en solución alcalina. El valor óptimo del cociente

10 
$$Q = \frac{\text{moles de formaldehído}}{\text{moles de fenol usado}}$$

es de 0,5, si se emplea fenol. Empleando homólogos del fenol, menos activos para el formaldehído (por ejemplo, para-cresol u ortocresol, el valor Q es algo mayor. Al disminuir el valor Q, empeoran las propiedades químicas, mecánicas y eléctricas, mientras que valores elevados de Q proporcionan resinas epoxídicas poco o nada solubles e infusibles. Estos datos sobre el cociente se indican como referencia, y no tienen carácter limitativo.

20 EJEMPLO VIII

Se hierven a reflujo, agitando durante dos o tres horas, 1410 partes de fenol, 645 partes de solución acuosa de formaldehído y 14 partes de ácido oxálico. El contenido de la capa acuosa en CH<sub>2</sub>O asciende así a 0,2-0,3%. Se añaden 600 partes de sosa cáustica, disueltas en 6000 partes de agua; se calienta a 60°, y, agitando vigorosamente, se incorporan 1390 partes de epíclorhidrina. Al poco rato se inicia la reacción, con desprendimiento de calor. En friando se procura no sobrepasar una temperatura de 80°.

30 Después de agitar durante media hora, se retira el agua de encima, y la resina que queda se lava repetidamente con agua hirviente acidulada. Se deshidrata calentando a pre-



sión reducida. Entonces sólo contiene ya poca sa común, que se separa filtrando la resina disuelta en acetona. Luego se elimina por destilación el disolvente, al final reduciendo la presión. Rendimiento: 1840 partes de resina.

5 En vez de fenol, se pueden emplear sus homólogos, por ejemplo, cresol.

EJEMPLO IX

Se procede como en el ejemplo 1º. Resina obtenida a partir de 432 partes de cresol DAB4, 172 partes de solución de formaldehído (al 36%), 4 partes de ácido oxálico, 370 partes de epíclorhidrina, y 160 partes de sosa cáustica.

Los productos fabricados conforme a la invención se pueden mezclar en forma conocida con cargas y pigmentos y teñir con colorantes adecuados. Agregando determinadas aminas, por ejemplo, trietanolamina, piperidina, etc., o ácidos polibásicos, como ácido ftálico o ácido malónico, los productos se endurecen en forma conocida. Sus propiedades eléctricas los hacen apropiados para fabricar material aislante. Las resinas endurecidas se distinguen por su gran resistencia a agentes mecánicos y químicos. El color claro de los productos los hace servir para fabricar materiales decorativos.

25

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

Se reivindica como objeto de esta patente:

1.- Procedimiento de obtención de productos de condensación endurecibles, caracterizado esencialmente por someter una novolaca elaborada o una novolaca cruda a una reacción, en medio alcalino, con una hidrina epihalogéni-

30

222477 14 JUN

- 8 -



ca, en proporciones molares variables, produciéndose la eterificación de la novolaca y obteniéndose una resina moldeable y endurecible.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación anterior caracterizado en que a una novolaca elaborada y practicamente exenta de fenol, fabricada por condensación en medio ácido, del fenol o uno de sus homólogos como el cresol, xilenol o análogo, con formaldehído o sus polímeros, tal como el paraformaldehído, se agrega fenol libre o uno de sus homólogos y se eterifica en la forma  
10 indicada anteriormente.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el tratamiento de eterificación indicado se lleva a cabo sobre una novolaca cruda que contiene monofenol en exceso, preparada por condensación ácida del fenol o de uno de sus homólogos como el cresol, xilenol o análogo, con formaldehído o sus polímeros, tal como el paraformaldehído.

20 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que la eterificación en medio alcalino se obtiene haciendo reaccionar la mezcla con una hidrina dihalogénica en sustitución de la epihalogénica.

25 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por agregarse a la novolaca, monofenoles sustituidos, en lugar de fenol o sus homólogos.

6.- Procedimiento de fabricación de productos de condensación endurecibles.

30 Esta memoria consta de ocho páginas escritas por una sola cara.

BAR-

222477 14 JU

- 9 -



CELONA, catorce de Junio de mil novecientos cincuenta  
y cinco.

P. A.

*[Handwritten signature]*