

AÑO 1933

Expediente núm. _____



248456

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCIÓN por VEINTE años, en España

a favor de

KOPPERS COMPANY INC., de nacionalidad
norteamericana domiciliado en Pittsburgh, Pennsylvania
calle de 36 Seventh Avenue núm. _____

por:

« UN METODO PARA LA PRODUCCION DE UNA RESINA DE FENOL-ALDEHI-
DO DOTADO DE UN PUNTO DE SUAVIZACION DESEADO ».

Nº 11995

Agente Sr. ENCINA

57:700



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una PATENTE de INVENCION por VEINTE AÑOS en ESPAÑA, a favor de KOPPERS COMPANY INC. Entidad norteamericana, con domicilio en 436 Seventh Avenue, Pittsburgh, Pennsylvania, Estados Unidos, por

5 "UN METODO PARA LA PRODUCCION DE UNA RESINA DE FENOL-ALDEHIDO DOTADO DE UN PUNTO DE SUAVIZACION DESEADO".

Inventores: Barrymore Townleigh Larkin y William Edward St. Clair, ambos de nacionalidad norteamericana.

10 Prioridad: De la solicitud norteamericana Ser. 708.518 del 13 de enero de 1958.

- - - -

Este invento se refiere a un método de producir resinas que poseen propiedades reguladas.

15 Las resinas que se forman mediante condensación de un fenol monohídrico con un aldehído, por lo común, el formaldehído, y que no pueden transformarse en una materia infusible e insoluble por aplicación de calor (es decir, que son permanentemente fusibles o termoplásticas) se conocen generalmente con el nombre de resinas "novolak". La

20 condensación del fenol y el aldehído se lleva a cabo generalmente en presencia de un catalizador constituido por un ácido libre, como, por ejemplo, el ácido oxálico. Se emplea generalmente de 0,6 a 0,8 mol de aldehído, en parti-

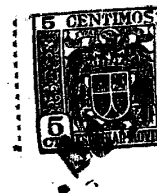


2 46456

cular, formaldehído, por mol de fenol.

5 Las variaciones en la proporción en que se condensan el aldehído y el fenol modifican el punto de suavización de la resina resultante. Este punto de suavización de la resina da medida de la viscosidad de la resina y la viscosidad está relacionada con el peso molecular. Conviene regular el punto de suavización si la resina se va a modificar mediante eterificación con un compuesto epoxidico, por ejemplo, pues tal eterificación puede hacer que disminuya el punto de suavización de quince a veinte grados.

10 Se ha tropezado hasta aquí con dificultades en las tentativas que se han hecho por regular el punto de suavización de tales resinas, pues cuando se emplea un exceso molar del aldehído respecto del fenol, no todo el aldehído reacciona con el fenol, y el exceso se quita cuando se aisla la resina (este asilamiento de la resina se consigue generalmente mediante destilación al vacío). Se han hecho esfuerzos por tomar muestras de la masa de reacción a medida que se desarrolla la reacción de condensación y determinar así el contenido de aldehído libre en las muestras, a fin de averiguar en qué grado ha reaccionado el aldehído con el fenol. Cuando la reacción ha avanzado al punto que se desea, se comienza a desvolatilizar el producto. Sin embargo, el aldehído es soluble en la resina y tiende a permanecer en la resina, en vez de retirarse



2 48456

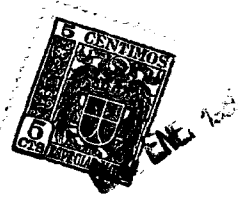
5 junto con el agua al efectuarse la destilación. Así, pues, si bien el destilado acuoso puede contener tan sólo como uno por ciento de aldehído, es posible que la resina con- tenga cinco por ciento, por lo menos, del aldehído que ha quedado sin reaccionar. Este aldehído residual puede quitarse mediante despojamiento al vacío, y el catalizador puede neutralizarse con anterioridad al despojamiento al vacío. Sin embargo, aunque se haya neutralizado el cata- lizador, el aldehído libre continúa reaccionando a una ta- 10 sa reducida durante esta operación de despojamiento al va- cío. Ha sido, pues, difícil producir una resina del tipo novolak dotada de un punto de suavización predeterminado.

15 Un objeto del presente invento es, pues, proporcio- nar un nuevo método de producir una resina del tipo no-vo- lak que tenga un punto de suavización predeterminado.

20 Se ha descubierto ahora que puede prepararse una re- sina de fenol-aldehído, condensando un fenol y un aldehído en presencia de un catalizador, quitando luego el agua de la resina y agregando después un aldehído a la resina a una tasa no mayor que la tasa a que reacciona el aldehído con el fenol.

25 Se ha visto que el punto de suavización o el peso molecular aumenta de manera lineal con arreglo a la si- guiente ecuación:

$$Ax + By = C$$



2 40450

en la que A, B y C son constantes;

x representa la adición de paraformo;

y corresponde al punto de suavización,

5 siempre que la tasa de adición del aldehído no exceda de la tasa de la reacción. Si la adición del aldehído excede de la tasa de la reacción, el aldehído se pierde al parecer por volatilización, haciendo que resulte incierta la predeterminación del punto de suavización.

10 La hoja única de dibujo ilustra el aumento de los puntos de suavización de las resinas de acuerdo con este invento.

15 Entre los fenoles en general y los fenoles que llevan un grupo alcohol sustituido en la posición orto o para en el grupo hidroxilo fenólico y que son adecuados para la preparación de las resinas del presente invento figuran los o-cresoles y p-cresoles, o-etilfenoles y p-etilfenoles, o-isopropilfenoles y p-isopropilfenoles, o-terciariobutilfenoles y p-terciariobutilfenoles, o-secundariobutilfenoles y p-secundariobutilfenoles, o-amilfenoles y p-amilfenoles, o-octilfenoles y p-octilfenoles, o-nonilfenoles y p-nonilfenoles, y o-alcoholresorcínoles y p-alcoholresorcínoles, tales como el t-butilresorcínol, t-octilresorcínol y t-nonilresorcínol.

20 Como agente de condensación puede emplearse cualquier
25 aldehído que se condense con el determinado alcoholfenol



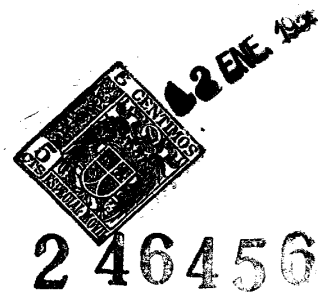
2 46456

que se emplea, pudiendo utilizarse aldehidos como el formaldehido, acetaldehido, propionaldehido, butiraldehido, heptaldehido, benzaldehido, aldehido tóluico, naftaldehido, furfuraldehido, glioxal, acroleína, etc., o compuestos capaces de engendrar aldehidos, tales como el paraformaldehido, paraldehido, trioxano, la hexametenotetramina, el metaldehido o cualquiera de los aldehidos antes citados, en forma de solución, tal como la formalina, que puede obtenerse en el comercio. También son eficaces las mezclas de los compuestos antes indicados. Se ha visto que para acortar el tiempo de reacción es eficaz el empleo de las mezclas de paraformaldehido u otras sustancias que engendran aldehidos sólidos, en solución acuosa de formalina u otra solución concentrada de aldehido.

La producción de resinas del tipo novolak, de alto punto de suavización, se ilustra en los ejemplos siguientes:

Ejemplo I

En un reactor de 15 galones (57,0 litros) de capacidad, provisto de agitador y condensador de reflujo, se echaron 50 libras (22,68 kilogramos) de o-cresol, 37,5 libras (17 kilogramos) de una solución acuosa de formalina comercial al 37 % y 0,7 libras (317 gramos) de ácido oxálico dihidratado. La carga se calentó a reflujo por espacio de una hora y se mantuvo a reflujo total durante dos horas



más. Luego se despojó la masa de reacción de la materia volátil a una temperatura de 110° C. La resina resultante tenía un punto de suavización de 60° C., determinado por medio del ensayo de esfera y anillo (E28-51T). A esta resina se agregaron, a la temperatura de 110° C., 2,1 libras (952 gramos) de paraformo, a razón de 1,13 libras (512 gramos) de paraformo por hora por 100 libras (45,36 kilogramos) de carga inicial de cresol, en incrementos de 0,6 libra (272 gramos). Se tomaron muestras de la masa a intervalos de quince minutos, a fin de obtener los valores correspondientes a la Curva A, Fig. 1. Cuando las muestras indicaron un punto de suavización de 120° C., se aplicó vacío a la masa de reacción y se efectuó la desvolatilización hasta que la máquina hubo alcanzado una temperatura de 140° C., a una presión de 60 milímetros de mercurio. Se descargó el producto del reactor y se vió que su punto de suavización era de 120° C.

Ejemplo II

En un reactor de 50 galones (190 litros), provisto de agitador y condensador de reflujo, se echaron 410 libras (185,97 kilogramos) de o-cresol, 308 libras (139,7 kilogramos) de formalina comercial al 37 % y 5,7 libras (2,385 kilogramos) de ácido oxálico dihidratado. Se calentó la carga, que alcanzó la temperatura de reflujo en el término de 2,7 horas y se mantuvo a reflujo total durante dos



2 46456

horas. Luego se desvolatilizó la sustancia a la presión atmosférica por espacio de 8,3 horas. La resina resultante tenía un punto de suavización de 75° C. Luego se agregaron a la masa 13,7 libras (6,214 kilogramos) de paraformo, a la temperatura de 110° C., a razón de 2,2 libras (997 gramos) por hora por 100 libras (45,36 kilogramos) de la carga inicial de o-cresol, en incrementos de 0,6 libra (272 gramos). Se tomaron muestras a intervalos de quince minutos, a fin de obtener los valores correspondientes de la Curva B, Fig. 1. Luego se aplicó vacío a la masa, y se desvalatilizó ésta hasta alcanzarse una temperatura de 140° C., a una presión de 60 milímetros de mercurio. El producto se descargó del reactor y se vió que tenía un punto de suavización de 120° C.

En la exposición que antecede se ha descrito la preparación de una resina que tiene un alto punto de suavización mediante un nuevo método, que produce una resina dotada del punto de suavización deseado.



57:700

A & EN

2 46456

REIVINDICACIONES

En resumen: LA Patente de Invención que se solicita, recaerá sobre las reivindicaciones que siguen:

5 1. Un método para la producción de una resina de fenol-aldehído dotada de un punto de suavización deseado, que consiste en condensar un fenol monohídrico con un aldehído, quitar de dicha resina la materia volátil y agregar luego un aldehído a dicha resina a una tasa tal que la tasa de adición no exceda de la tasa de la reacción, hasta
10 obtenerse una sustancia que tiene un punto de suavización deseado.

2. Un método según se expone en la Reivindicación 1, en el cual el aldehído es un sólido.

15 3. Un método según se expone en la Reivindicación 1 ó 2, en el cual el fenol se condensa con el aldehído en presencia de un ácido catalizador.

20 4. Un método según se expone en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la resina se calienta a una temperatura de 110° C., por lo menos, antes de agregar el aldehído.

5. Un método según se expone en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual se agrega el aldehído a la tasa que expresa la ecuación $Ax + By = C$, en la cual A, B y C son constantes, x representa la cantidad



ENE 1959

2 46456

de aldehido sólido que se agrega y el símbolo γ representa el punto de suavización.

5 6. Un método según se expone en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual se condensa el o-cresol en presencia de ácido oxálico dihidratado, en cantidad de catalizador, y se agrega el paraformo después de quitarse de la resina la material volátil.

10 7. Un método para la producción de una resina de fenol-aldehido de un punto de suavización deseado, según se ha expuesto hasta aquí en esencia con referencia al Ejemplo I o II.

15 8. Se reivindica, por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN METODO PARA LA PRODUCCION DE UNA RESINA DE FENOL-ALDEHIDO DOTADO DE UN PUNTO DE SUAVIZACION DESEADO".

Todo conforme queda descrito en la presente memoria, que consta de nueve páginas escritas a máquina y dibujos adjuntos.

Madrid, 12 enero 1959

20 ALFONSO UNGRIA

Alfonso Ungria



258

2 46456

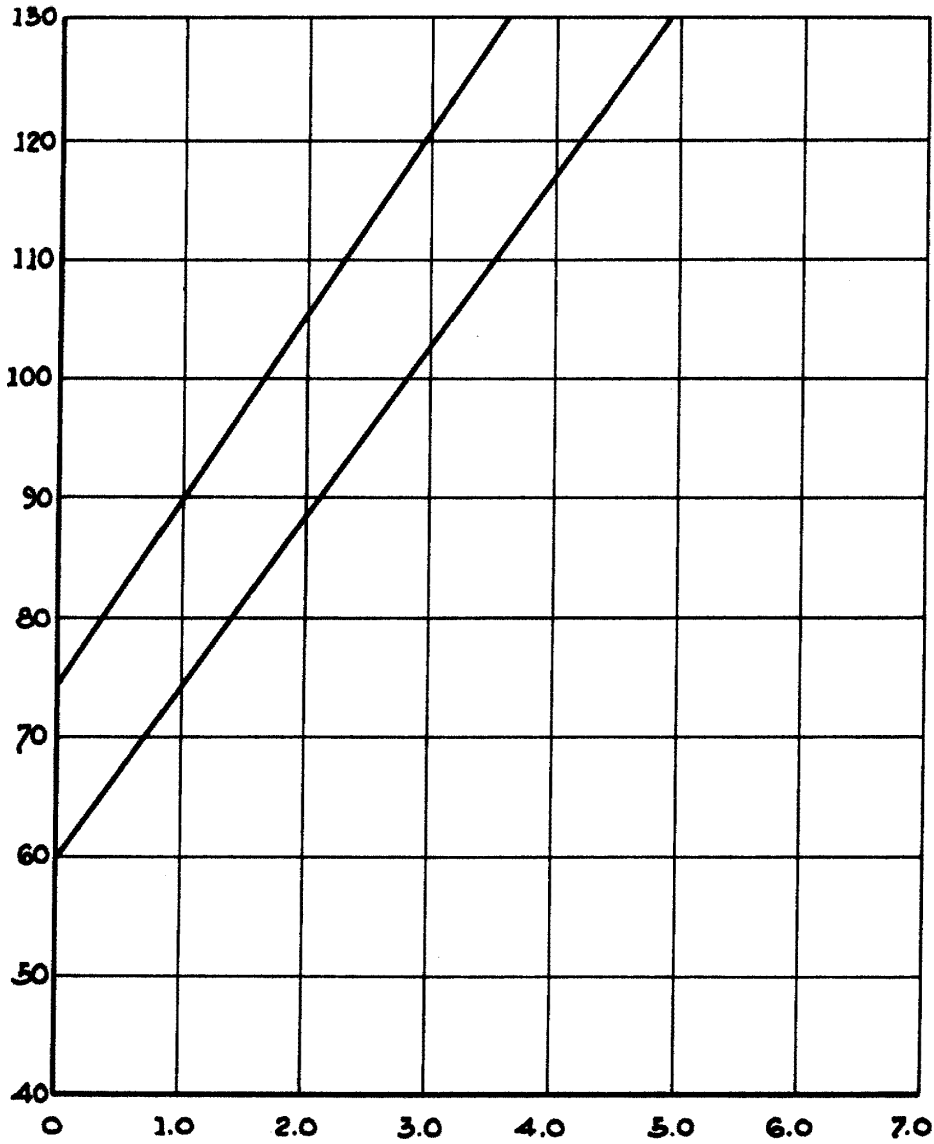


Fig. 1.

ESQUISA ANÁLISIS

Madrid, 14 de mayo 1958

ALFONSO GONZALEZ

[Handwritten signature]