



254257

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

por "METODO PARA LA OBTENCION DE MASAS DE MOLDEO", a favor
de la firma CIBA Société Anonyme, de nacionalidad suiza, do-
miciliada en BASILEA (Suiza).

= . =



254257

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. El objeto del invento que aquí se expone son masas de moldeo endurecibles que contienen : a) éteres poliglicídicos de productos de condensación obtenidos condensando fenol y formaldehído en condiciones de acidez; b) productos de condensación de fenol-formaldehído obtenidos condensando en condiciones de acidez; y c) bases nitrogenadas, en calidad de acelerantes del endurecimiento.

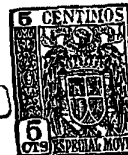
10. Los éteres poliglicídicos a) se obtienen de manera conocida haciendo reaccionar en medio alcalino epihalogenhidrinas o dihalogenhidrinas con novolacas que se han obtenido por condensación de fenol con formaldehído en condiciones de acidez. Para la preparación de estos éteres poliglicídicos se parte ventajosamente de novolacas obtenidas por condensación, en condiciones de acidez, de 1 mol de fenol con más de 0,8 moles, de preferencia 1 mol aproximadamente, de formaldehído, con lo que éstas quedan completamente libres de fenol no reaccionado.

15. La preparación de estas novolacas que se prefieren como materiales de partida se efectúa de manera conocida, condensando 1 mol de fenol, si conviene en solución acuosa, con más de 0,8 moles de formaldehído, de preferencia en forma de solución acuosa al 30-37% (formalina), en presencia de un agente de condensación ácido, como el ácido clorhídrico o el ácido oxálico; el producto de reacción obtenido se exime completamente de fenol no reaccionado, de preferencia

20.

25.

254257



por medio de una destilación de vapor de agua.

5. En la preparación de los éteres poliglicídicos a) se utilizan de preferencia 2 a 5 moles de epíclorhidrina por equivalente hidroxilo de la novolaca que se emplee, pudiéndose recuperar la cantidad de epíclorhidrina que no haya reaccionado. La utilización de más de 5 equivalentes de epíclorhidrina no es, en general, necesaria.

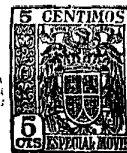
10. Si se utilizan menos de 2 equivalentes de epíclorhidrina por equivalente hidroxilo fenólico, existe en ciertos casos el peligro de que se obtengan productos insolubles, humectados.

15. En calidad de productos de condensación de fenol-formaldehído b) que entran como segundos componentes de mezcla en las masas de moldeo a que se refiere este invento, cabe considerar las mismas novolacas que sirven de materiales de partida para la preparación de los éteres poliglicídicos a). De conveniencia se eligen para ello novolacas cuya relación molar formaldehído : fenol sea algo más baja que la de las novolacas de que se derivan los componentes
20. a) de la mezcla. Así, por ejemplo, se emplea ventajosamente una mezcla de una novolaca con la relación molar formaldehído : fenol = 0,8 y del éter poliglicídico de una novolaca con la relación molar aproximada formaldehído : fenol = 1.

25. Entre las bases nitrogenadas c) que se emplean conjuntamente como acelerantes del endurecimiento cabe mencionar: trietanolamina, trietilentetramina, dimetilaminopropilamina, tris-dimetilaminofenol, dimetilbencilamina, fenilhidracina, piridina y en particular hexametilentetramina.

30. En el endurecimiento de las masas de moldeo a que se refiere

254257



- este invento con empleo de temperatura elevada y gran presión, se produce una reacción de humectación entre el éter poliglicidílico de novolaca fenólica a) y la novolaca fenólica b) con hidroxilos fenólicos libres, no substituidos. Esta reacción de humectación es acelerada por la base nitrogenada que se halla presente.
- 5.
- Si en calidad de acelerante se emplea una base nitrogenada sólida a la temperatura ambiente, como la hexametilentetramina, es ventajoso preparar la masa de moldeo, a
- 10.
- fin de obtener una buena estabilidad durante el almacenamiento, de manera que los tres componentes se hallen en forma de partículas separadas. La mezcla de las fases con calor y presión no tiene efecto hasta el moldeo y conduce espontáneamente al endurecimiento.
- 15.
- Cuando se empleen como acelerante bases nitrogenadas líquidas a la temperatura ambiente, como la dimetilamino propilamina, la piridina, etc., es conveniente disolverlas en los componentes fundidos de la novolaca. Esta masa fundida se desmenuza una vez solidificada y se mezcla con el
- 20.
- éter poliglicidílico, igualmente disgregado, para que los dos componentes se hallen en forma de partículas separadas. De esta manera se logra una separación entre la base y el éter poliglicidílico en la masa de moldeo y también una buena estabilidad de ésta durante el almacenamiento.
- 25.
- Para preparar la masa de moldeo lista para el uso pueden agregarse a los componentes resinosos uno o más agentes de carga, de preferencia en forma de polvo, como amianto, creta en polvo, mica, caolín, polvo de cuarzo, polvo metálico, óxidos metálicos o piedra en polvo. Además de cargas pueden agregarse también colorantes, estabilizadores,
- 30.

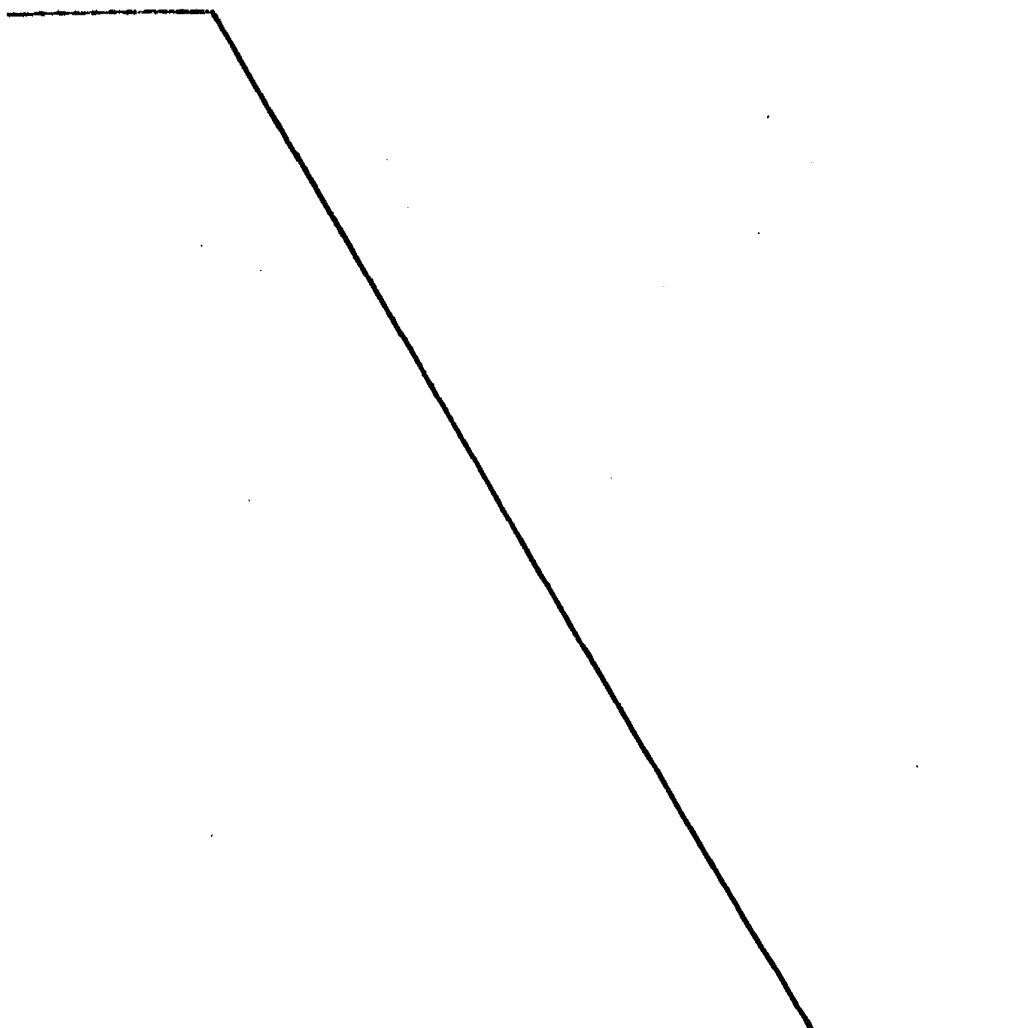
254257

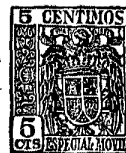


plastificantes, lubricantes y otras substancias modificadoras.

5. La preparación de las masas de resina plástica artificial se efectúa por métodos conocidos, de conveniencia por la simple mezcla de los componentes en aparatos mezcladores apropiados, por ejemplo en un molino de bolas. Si se desea puede darse a las masas de moldeo formas apropiadas para el llenado de moldes o similares, como trociscos, comprimidos o gránulos.

10. En los ejemplos que se dan a continuación, en tanto no se indique expresamente otra cosa, las partes significan partes en peso y los porcentajes, porcentajes en peso.





254257

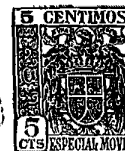
EJEMPLO 1

Se preparó un éter poliglicídilico de novolaca fenólica (resina A) de la siguiente manera :

5. Con agitación y refrigerando al reflujo se calentaron hasta ebullición 836 partes de una mezcla de fenol y agua en la proporción 9:1 (contenía 8 moles de fenol), 793 partes de solución acuosa de formaldehído con un contenido de 30,3% (8 moles de CH_2O) y 8 partes de ácido clorhídrico 1n. Al cesar la reacción exoterma y aparece un enturbiamiento blanco se agregaron 32 partes más de ácido clorhídrico 1n y se condensó durante 2 horas a temperatura de ebullición. Se neutralizó la mezcla reaccional con 40 partes de lejía de sosa 1n, se lavó dos veces con agua a 65° y se destiló con vapor de agua hasta que el destilado estuvo prácticamente exento de fenol. (Prueba: ausencia de enturbiamiento al saturar con sal común.)

La novolaca obtenida se disolvió en 2220 partes de epíclorhidrina (24 moles) y se separó de la capa acuosa.

20. A la solución de resina se agregaron ahora 122 partes de éter monometílico de etilenglicol. Con agitación enérgica y aplicando refrigeración externa se introdujeron en la mezcla de reacción 131,5 partes de lejía de sosa acuosa al 48% y luego 250 partes de sosa cáustica (96,8%) sólida, finamente pulverizada, en pequeñas porciones, de modo que la temperatura se mantuviera en 60° . Después de añadir 440 partes de benceno se deshidrató la mezcla de reacción por medio de destilación azeotrópica, con presión reducida, Se graduó siempre la presión de modo que la temperatura de ebullición fuera en todo momento de 50°C . Para ello se necesita al principio una presión de 200 mm Hg aproximadamen-
- 25.
- 30.



254237

te, la cual se reduce a 120 mm en el curso de la destilación azeotrópica. Se expulsaron 300 partes de agua.

- Después de neutralizar la mezcla reaccional con 3 partes de ácido acético glacial, se separa por filtración la sal común, finamente cristalina, que se ha precipitado. El benceno y el exceso de epíclorhidrina se separan por destilación, al principio a la presión atmosférica y hacia el final a 60 mm Hg, se calienta la resina en vacío a 150°C y se la mantiene una hora a esta temperatura.
5. Después del enfriamiento se obtuvieron 1100 partes de una resina sólida, límpida, de color pardo claro, que posee un punto de reblandecimiento de 65°C, medido en el banco térmico Kofler, y un contenido de epóxido de 4,63 moles por kg.
10. Se preparó una novolaca fenólica (resina B) de la manera siguiente:
- Con agitación y refrigerando al reflujo, se calentaron 1045 partes de aceite fenólico (solución acuosa al 90%), 793 partes de solución de formaldehído al 30,3% y 50 partes de HCl n, hasta aparecer una reacción exoterma. Desde el momento del enturbiamiento de la mezcla de reacción se condensó durante 2 horas a temperatura de ebullición (100° C). Luego se añadieron, para neutralizar el ácido catalizador, 5 g de bicarbonato sódico y se enfrió la mezcla reaccional a 70°C. Después de separar la fase acuosa se lavó la fase resinosa por dos veces con 1000 volúmenes de agua caliente cada vez, se extrajo el agua por decantación todo lo posible y luego se destiló el residuo resinoso. En cuanto la resina hubo alcanzado la temperatura de 150°C, se disminuyó la presión a 30 mm Hg y se prosiguió agitando a 150°C / 30
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

254257



mm Hg durante 30 minutos más. Después de enfriar en tazas de hojalata, se obtuvieron 980 partes de novolaca con un punto de reblandecimiento de 86°C, medido en el banco térmico Kofler.

5. Los componentes resinosos A y B que se acaban de describir se elaboran como sigue para obtener una masa de moldeo:

- 247 partes de resina A y 114 partes de resina B, que previamente se han molido finamente, por separado, en un molino de percusión, se muelen durante 24 horas en un molino de bolas para loza, junto con 3,7 partes de hexametilentetramina, 10,0 partes de monoestearato de glicerina y 625 partes de bolus alba (marca "Molochit"). El polvo obtenido se prensa en frío para formar varillas y se desmenuzan éstas en gránulos correspondientes a tamaños de grano de 2 a 6 mm de diámetro interior de malla. Se obtiene una masa para moldeo de fácil elaboración, que fluye ya a partir de compresiones específicas de 20 kg/cm² y se endurece rápidamente por acción del calor y la presión, además de conservarse estable durante medio año por lo menos a la temperatura ambiente (20-25°C) e incluso a temperaturas superiores en unos 10° más. Las piezas moldeadas que se hacen con esta masa se desprenden fácilmente del molde caliente y poseen excelente aspecto y lustre, así como extraordinaria estabilidad de las dimensiones.

Varillas de ensayo preparadas por compresión a 165°C y con las dimensiones 60 x 10 x 4 mm mostraron las siguientes propiedades :



254257

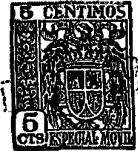
Tiempo de compresión a 165°C	Resistencia a la flexión en kg/cm	Resistencia a la percusión en kg/cm	Absorción de agua en %	
			24 horas a 20°C	10 minutos a 100°C
1 min.	890	2,75	0,01	0,14
2 "	890	2,8	0,00	0,12
3 "	940	3,2	0,00	0,11
5 "	870	3,5	0,01	0,09
7 "	940	3,7	0,02	0,07

Piezas prensadas que se prensaron durante 3 minutos a 165°C, revelaron las siguientes propiedades :

- Merma de contracción en el molde 0,95%
- Módulo de elasticidad 1690 kg/mm²
- 5. Resistencia térmica según Martens 84°C
- Constante dieléctrica 5,163
- Factor de pérdida tg δ a 50 Hz y 20°C 0,022
- Resistencia específica (Ω /cm) 2,2 x 10¹⁵
- 10. Resistencia a la corriente de fuga (VDE 0303) T 5

EJEMPLO 2

- Se funde 125 partes de la novolaca fenólica (resina B) descrita en el ejemplo 1 y se disuelven en ella 5 partes de dimetilaminopropilamina. Se obtiene una resina dura, fundible, con un punto de reblandecimiento de 100°C, a la cual
- 15.



254257

se muele finamente.

118 partes de esta resina, 247 partes del éter poli-
glicídico de novolaca fenólica (resina A) descrito en el
Ejemplo 1, 10 partes de monoestearato de glicerina y 625
5. partes de caolín se muelen durante 24 horas en un molino de
bolas. Se obtiene una masa de moldeo de buena estabilidad,
fácil de trabajar y que fluye bien. Se la puede guardar,
por ejemplo, durante 24 horas a 50°C sin que experimente pér-
dida sensible en la capacidad de fluir.

10. EJEMPLO 3

Se funden juntas 20 partes de la novolaca fenólica
(resina B) descrita en el ejemplo 1 y 1,2 partes de dician-
diamida, a 120°C. Se obtiene una resina dura, fundible,
con un punto de reblandecimiento de 84°C, a la cual se mue-
15. le finamente.

15,9 partes de esta resina, 36,6 partes del éter po-
liglicídico de novoloca fenólica (resina A) descrito en
el ejemplo 1, 2,25 partes de monoestearato de glicerina,
97,5 partes de caolín y 3,0 partes de nigrosina se muelen
20. durante 24 horas en un molino de bolas. Se obtiene una ma-
sa de moldeo de buena estabilidad, que se endurece rápida-
mente y fluye con facilidad. Se la puede guardar, por ejem-
plo, durante 24 horas a 50°C sin que experimente pérdida
sensible en su capacidad de fluir.

25. Las piezas prensadas formadas con esta masa son fá-
cilmente deformables y están duras a la temperatura de pren-
sado (165°C); poseen buen lustre y muestran una capacidad
higroscópica (a 20°C durante 24 horas) de 0,05%.

EJEMPLO 4

30. Se funde durante 30 minutos a 150°C 25 partes de la



254257

novolaca fenólica (resina B) descrita en el ejemplo 1 y 0,075 partes de trisdimetilamino~~7~~fenol. Se obtiene una resina dura, fundible, con un punto de reblandecimiento de 101°C, a la cual se muele finamente.

5. Se muelen durante 24 horas en un molino de bolas 15,9 partes de la resina así obtenida, 36,6 partes del éter poliglicídílico de novolaca fenólica descrito en el ejemplo 1 (resina A), 2,25 partes de monoestearato de glicerina, 3,0 partes de nigrosina y 97,5 partes de caolín calcinado
10. (marca "Molochit"). Se obtiene una masa de moldeo de buena estabilidad, que se endurece rápidamente y fluye con facilidad. Se la puede guardar, por ejemplo, durante 24 horas a 50°C sin que experimente pérdida sensible en la capacidad de fluir.
15. Las piezas prensadas hechas con ella están duras a la temperatura de prensado 165°C), poseen bonito lustre y muestran una resistencia a la corriente de fuga (VDE) = T 5.

EJEMPLO 5.

20. Se funden a 120°C durante 30 minutos 25 partes de la novolaca fenólica descrita en el ejemplo 1 (resina B) y 3 partes de trietanolamina. Se obtiene una resina dura, fundible, con un punto de reblandecimiento de 87°C, a la cual se muele finamente.
25. 14,1 partes de esta resina, 31,4 partes del éter poliglicídílico de novolaca fenólica descrito en el ejemplo 1 (resina A), 2,25 partes de monoestearato de glicerina y 103,5 partes de esteatita se muelen durante 24 horas en un molino de bolas. Se obtiene una masa de moldeo de buena estabilidad, que se endurece rápidamente y fluye con mucha facilidad.
- 30.



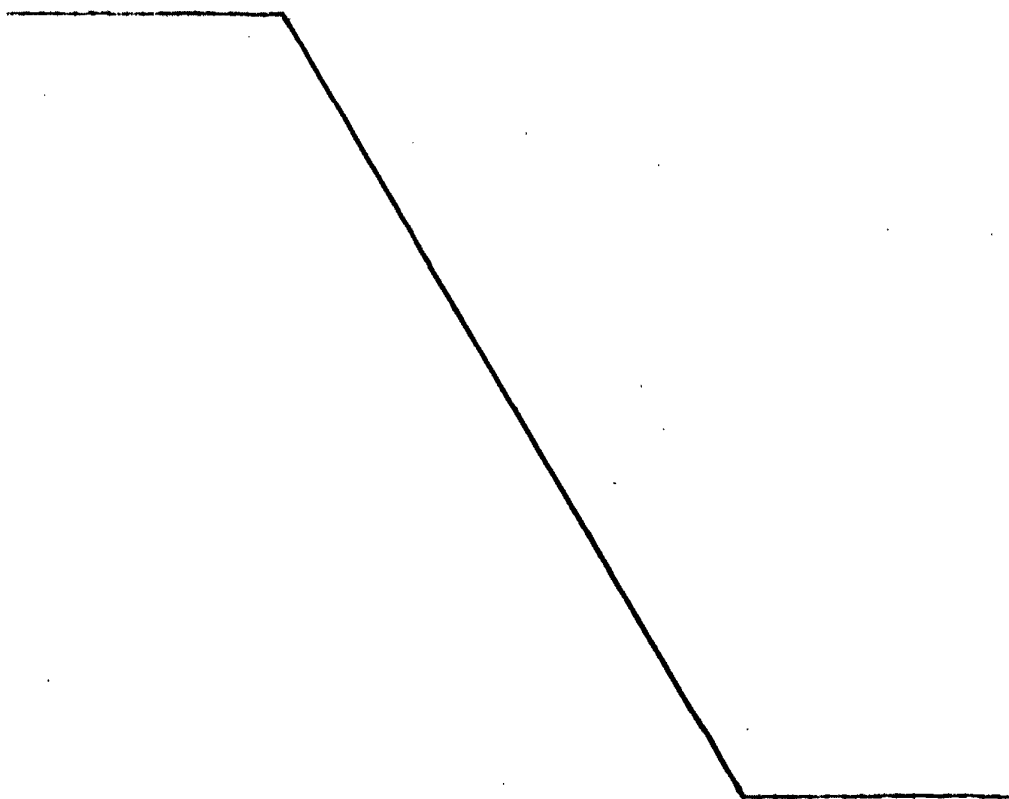
254257

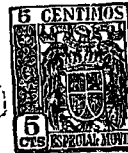
dad. Se la puede guardar, por ejemplo, durante 24 horas a 50°C sin que experimente pérdida sensible en su capacidad de fluir.

5. Las piezas prensadas hechas con ella presentan gran lustre y son duras a la temperatura de prensado (165°C); muestran una capacidad higroscópica (durante 24 horas a 20°C) de 0,04% y una resistencia a la corriente de fuga (VDE) = T 5.

10. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo en la descripción, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recae. Podrá, pues, llevarse a cabo con los medios y materiales más adecuados, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.
- 15.

= . . =





254257

N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas Núms., 67 477, del 18 diciembre 1.958 y 79 631, del 20 octubre 1.959, existiendo en ambas unidad de invención :

5. 1. Método para la obtención de masas de moldeo, endurecibles, caracterizado por el hecho de que comprenden:
a) éteres poliglicídlicos de productos de condensación de fenol-formaldehido obtenidos condensando en condiciones de acidez; b) productos de condensación de fenol-formaldehido obtenidos condensando en condiciones de acidez; y c) bases nitrogenadas, en calidad de acelerantes del endurecimiento.
10. 2. Método, en conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en calidad de componentes a) se entienden los éteres poliglicídlicos que se derivan de novolacas obtenidas por condensación, en condiciones de acidez, de 1 mol de fenol con más de 0,8 moles de formaldehido, eximiéndose a las mencionadas novolacas, antes de la eterificación, del fenol no reaccionado, en forma completa.
15. 3. Método, en conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que en calidad de componente resinoso a) se entiende un éter poliglicídlico derivado de una novolaca que se obtiene por condensación, en condiciones de acidez, de 1 mol de fenol con 1 mol aproximadamente de formaldehido, eximiéndose completamente a la mencionada novolaca, antes de la eterificación, del fenol no reac-
- 20.
- 25.

254257



cionado, por medio de destilación con vapor de agua, y por el hecho de que además contienen, en calidad de componente resinoso b), una novolaca que se ha obtenido por condensación de 1 mol de fenol con 0,8 moles de formaldehído en condiciones de acidez.

5.

4. Método, en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que comprenden, en calidad de acelerante a) del endurecimiento, hexametilentetramina.

10.

5. Método, en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que la base nitrogenada c) está disuelta en el componente b) de novolaca.

6. Método para la obtención de masas de moldeo.

15.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de catorce hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 17 de diciembre de 1.959

CIBA, Sociéte Anonyme,

p. a.

JOSE IGNACIO MORALES

P. A.