



254.352

254352

PATENTE DE INVENCION

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals Meister Lucius  
& Brünig, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M)  
- Hoechst (República Federal Alemana), por:

"UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COMPOSICIONES QUE SE ENDU  
RECEN RAPIDAMENTE A LA TEMPERATURA ORDINARIA".

-----  
Memoria descriptiva

5 Se ha propuesto con anterioridad preparar composiciones que  
contengan resinas de fenol y de aldehido y que endurezcan rápida  
mente a la temperatura ordinaria al mezclar dicha resina, previa  
mente condensada en medio alcalino y aun en estado líquido, con  
una gran variedad de endurecedores y, dado el caso, con materias  
de carga. Es más, es sabido que se puede aumentar la resistencia  
química de tales productos, añadiendo, por ejemplo, alcoholes ali  
fáticos halogenados o aldehidos alifáticos halogenados o bien  
ésteres alifáticos de ácidos minerales. Dado que estos ingredien  
10 tes no ejercen efecto de endurecimiento sobre los productos de

254852



condensación, es necesario añadir un agente endurecedor conocido. Por otro lado, se sabe igualmente que se puede elevar la resistencia química de tales productos por la adición de compuestos arilalcohilados que desempeñan al mismo tiempo la función de endurecedores.

Los solicitantes han encontrado, pues, que se pueden preparar composiciones capaces de endurecer rápidamente a la temperatura ordinaria para formar materias de gran resistencia a los ataques químicos, sobre todo a los de los álcalis, oxidantes y disolventes orgánicos, sin que sea afectada su estabilidad en presencia de ácidos y del agua. Es más, su estabilidad se aumenta fundamentalmente en presencia de los disolventes orgánicos, como el acetato de etilo, la acetona y el alcohol.

Los compuestos objeto de la presente invención, pueden utilizarse, por ejemplo, para efectuar obras de albanilería, así como para revestir, exterior e interiormente, los recipientes, las conducciones, las tuberías, etc., que entran en contacto con líquido ácidos o con las sustancias químicas mencionadas más arriba.

Las composiciones objeto de la presente invención se obtienen mezclando un polvo de cemento que contiene un endurecedor y una sustancia de carga con un líquido compuesto de furfurool y del producto, todavía líquido, de la condensación de formaldehído con un fenol mononuclear y monovalente, en presencia de un catalizador alcalino.

Las cantidades de furfurool pueden variar entre amplios límites; se reconoce como particularmente ventajosa la que se encuentra por encima de un 10% y hasta un 90% respecto a la cantidad de producto de condensación utilizado.

254352



40 Para la preparación de los productos de condensación está  
indicado emplear el formaldehído y el fenol en las proporciones  
moleculares que van desde 1:1 a 1,8:1. Con las que se encuen-  
tran entre 1,4:1 hasta 1,8:1, aproximadamente, se obtienen re-  
sultados particularmente buenos. Como fenoles se pueden utili-  
45 zar el fenol ordinario ( $C_6H_5OH$ ), los diversos cresoles y xile-  
noles isómeros o las mezclas de varios o de todos estos compues-  
tos, sobre todo las mezclas industriales de cresoles o de xile-  
noles. La manera de efectuar la condensación alcalina para obte-  
ner los productos de condensación considerados, es por sí misma  
50 conocida. Por ejemplo, se puede proceder como sigue:

Se introducen 55 partes en peso de fenol en 14 partes en  
peso de una solución de sosa cáustica al 42% a una temperatura  
comprendida entre 60 y 70°. Después de enfriar hasta unos 35 ó  
40°, se añaden 100 partes en peso de una solución de formaldehí-  
55 do al 30% y se mantiene la totalidad a esta temperatura durante  
unos dos o tres días. Después se neutraliza todo por adición  
de 34 partes en peso de ácido clorhídrico bruto al 20%, enfriand-  
o al mismo tiempo con hielo y manteniendo una temperatura que  
no pase sensiblemente de unos 40°. Después de tres horas, se  
60 deja la mezcla ligeramente ácida separarse en capas, se lava  
la capa de resina con agua, agitándose y, después de la sepa-  
ración repetida en capas, se añade solución de sosa cáustica,  
hasta que la muestra tenga un pH de 7-8.

Como endurecedores para preparar el polvo de cemento se  
65 pueden emplear las sustancias apropiadas a este objeto, ya sea  
solas ya sea mezcladas entre sí, por ejemplo, los persulfatos  
ácidos o neutros, el sulfato de titanio, los dióxidos metálicos  
que tengan reacción neutra en medio acuoso, por ejemplo el bió-  
xido de plomo o bióxido de manganeso, en estado sólido, o bien



254352

70 los sulfocloruros aromáticos, tales como el cloruro del ácido para-toluen-sulfónico, el del ácido beta-naftalen-sulfónico, los cloruros aralcoilados, los sulfatos aralcoilados o los ácidos naftalen-disulfónicos.

75 Como materia de carga se utilizan las sustancias inertes conocidas, ya sean solas o mezcladas entre sí, por ejemplo, el cuarzo pulverizado, el sulfato de bario y, sobre todo, las sustancias que tienen una buena resistencia térmica, por ejemplo, el grafito natural o artificial, el silicio, los compuestos de silicio, como el carburo de silicio, etc.

80 Se prepara el polvo de cemento por simple mezcla de los endurecedores con las cargas inertes, mezclando después todo con el líquido.

85 Este líquido está constituido, como se ha dicho, por furfurool y un producto, aún líquido, de la condensación en presencia de un catalizador alcalino, de formaldehido y de uno de los fenoles mencionados más arriba, por lo menos. Se puede preparar el líquido, mezclando simplemente, por ejemplo, unas veinte partes en peso de furfurool, con unas 100 partes en peso de un producto de condensación de fenol y de formaldehido, aún líquido, obtenido con ayuda de un catalizador alcalino y, por ejemplo, con el formaldehido y el fenol ordinario en la proporción aproximada de 1,6:1.

95 En ciertos casos es ventajoso para el tratamiento ulterior y para el aumento de la resistencia química, calentar la mezcla de furfurool y del producto de condensación antes de emplearla. Se calienta, por ejemplo, a reflujo, durante una a dos horas; sin embargo, la duración del calentamiento puede ser más o menos larga, según la naturaleza del producto de condensación y la cantidad utilizada.

- 5 -  
254352



100 Se determina esta duración de manera que no se produzca el endurecimiento durante el calentamiento y que solamente continúe la condensación de la mezcla con la participación del furfurool.

105 Según el empleo para el que se destine el producto, es ventajoso, en ciertos casos, utilizar, además del furfurool, otras sustancias que aumenten la resistencia química de la mezcla endurecida de las resinas de fenol y de formaldehido. Estas sustancias pueden añadirse sólas o mezcladas. Las proporciones pueden variar dentro de amplios límites. En general las proporciones del 5 al 10% en peso, aproximadamente calculado sobre la resina, dan buenos resultados.

110 Sin embargo, se pueden también emplear proporciones más elevadas, por ejemplo de un 25%. Entre estas sustancias se encuentran, por ejemplo, los ésteres alifáticos conocidos de ácidos minerales, los alcoholes alifáticos clorados o los aldenidos alifáticos clorados, igualmente conocidos; así puede citarse el 1.3-dicloro-propanol o la epiclorhidrina. Se pueden también utilizar, con un resultado muy bueno, los compuestos fenoxílicos obtenidos por reacción del fenol, de los cresoles isómeros y de los xilenoles isómeros o de otros homólogos con la diclorhidrina o la epiclorhidrina, calentando a reflujo proporciones equimoleculares de estos constituyentes, con la adición de álcali cáustico y destilación a presión reducida.

125 Entre los ésteres alifáticos de ácidos minerales, citaremos, por ejemplo, los sulfatos alcohilados, como el sulfato de dietilo o el sulfato de dipropilo, el sulfato de dibencilo, el fosfato de trietilo, el dicloro-propanol, la epiclorhidrina, la diclorhidrina y la clorhidrina de etileno.

130 En lugar de estas sustancias o además de ellas, se pueden utilizar los alcoholes alifáticos clorados o los aldehidos



254352

alifáticos clorados, por ejemplo, el orto-cloro-benzaldehido, el hidrato de beta-dicloro-propionaldenido, el hidrato de cloral, etc.

135

La materia autoendurecedora de alta resistencia química se prepara, por ejemplo, mezclando previamente uno o varios de los endurecedores mencionados más arriba con una o varias de las materias de carga citadas. A continuación se hace una pasta, mezclando la mezcla de dichos polvos con un líquido que contenga furfurol y un producto resinoso y líquido de condensación de formaldehido y de un fenol monocíclico y monovalente, por lo menos.

140

Ejemplo 1.

145

Se mezclan 100 partes en peso de un producto de condensación todavía líquido, obtenido por condensación alcalina de formaldehido y de fenol, en la proporción molecular de 1,4:1, con 10 partes en peso de clorhidrina de glicol, añadiendo entonces 20 partes en peso de furfurol. Se utiliza la mezcla para hacer una pasta con el polvo de cemento compuesto de 90 partes en peso de sulfato de bario y 10 partes en peso de cloruro del ácido para-toluen-sulfónico. Se necesitan 100 partes en peso de este polvo de cemento para unas 30 partes en peso del líquido mencionado.

150

Ejemplo 2.

155

Se mezclan 100 partes en peso de un producto de condensación, aun líquido, obtenido por condensación alcalina de formaldehido y fenol, en proporción molecular de 1,5:1, con 10 partes en peso de epiclorhidrina y acto seguido se añaden 40 partes en peso de furfurol. Se calienta la mezcla a reflujo durante una hora sin que se produzca endurecimiento. Después de enfriar, se utiliza el producto de la reacción para hacer una pasta con un polvo de cemento que consta de 90 partes en peso de grafito artificial

160

254352



en polvo, 5 partes en peso de cloruro del ácido para-toluen-sulfónico y 5 partes en peso del ácido 1,5-naftalen-disulfónico. Para 100 partes en peso de este polvo de cemento se necesitan unas 80 partes en peso del líquido.

165

Ejemplo 3.

Se mezclan 100 partes en peso de un producto de condensación, todavía líquido, obtenido por condensación alcalina de formaldehído y de fenol en la proporción molecular de 1,6:1 con 10 partes en peso del compuesto fenoxílico preparado por reacción de fenol o de cresol con la diclorhidrina en medio alcalino y se le añaden 40 partes en peso de furfurool. Se calienta la mezcla a reflujo durante dos horas, sin que se produzca endurecimiento. Se puede también añadir el compuesto fenoxílico después del calentamiento. Después de enfriar, se utiliza el producto de la reacción para hacer una pasta con un polvo de cemento compuesto de 90 partes en peso de grafito sintético en polvo, 5 partes en peso de cloruro del ácido para-toluen-sulfónico y 5 partes en peso del ácido 1.5-naftalen-disulfónico. Para 100 partes de este polvo de cemento se necesitan unas 80 partes en peso del líquido.

170

175

180

Ejemplo 4.

Se mezclan 100 partes en peso de un producto de condensación, todavía líquido, obtenido por condensación alcalina de formaldehído y de metacresol en la proporción molecular de 1,5:1, con 50 partes en peso de furfurool. Se calienta la mezcla, a reflujo, durante dos horas, sin que se produzca endurecimiento. Cuando está fría se utiliza la mezcla de la reacción para hacer una pasta con un polvo de cemento compuesto de 90 partes en peso de grafito sintético, en polvo, 5 partes en peso de cloruro de ácido para-toluen-sulfónico y 5 partes en pe

185

190



254352

so de cloruro de ácido para-toluen-sulfónico y 5 partes en peso de ácido 1.5-naftalen-disulfónico. Para 100 partes en peso de este polvo de cemento, se necesitan unas 80 partes en peso del líquido.

195

Ejemplo 5.

Se mezclan 100 partes en peso de un producto de condensación, todavía líquido, obtenido por condensación alcalina de formaldehído y de una mezcla industrial de xilenoles en la proporción molecular de 1,2:1, con 10 partes en peso de furfurool y 5 partes en peso de epiclorhidrine. Se calienta la mezcla durante 2 horas a 100° sin que se produzca endurecimiento. Se utiliza la mezcla líquida para hacer una pasta con un polvo de cemento compuesto de 93 partes en peso de grafito o de carbón de electrodos, en polvo y 7 partes en peso de ácido 1.5-naftalen-disulfónico.

200

205

Para 4 partes en peso de la mezcla resinosa, se necesitan 5 partes en peso de este polvo de cemento.

Ejemplo 6.

Se mezclan 100 partes en peso de un producto de condensación todavía líquido, obtenido por condensación alcalina de formaldehído y fenol en la proporción molecular de 1,8 : 1, con unas 40 partes en peso de furfurool y se calienta la mezcla, a reflujo, durante una hora y media aproximadamente. Una vez frío, se utiliza el producto de la reacción para hacer una pasta con un polvo de cemento compuesto de 45 partes en peso de cuarzo pulverizado, 40 partes en peso de grafito pulverizado, 7,5 partes en peso de cloruro del ácido para-toluen-sulfónico y 7,5 partes en peso del ácido 1.5-naftalen-disulfónico. Para 100 partes en peso de polvo de cemento, se necesitan unas 75 partes en peso del líquido.

210

215

220



254352

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania el 17 de Octubre de 1949, bajo el número E 59 IV c / 39 b, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión. Igualmente esta Patente de Invención se acoge a los beneficios del Convenio para la rehabilitación de derechos de Propiedad Industrial entre España y la República Federal de Alemania, de acuerdo con la parte I del mismo, artículos 1º y 2º (Boletín Oficial del Estado 26 de Junio de 1959).

REIVINDICACIONES

=====

1). Un procedimiento de preparación de composiciones que se endurecen rápidamente a la temperatura ordinaria para formar materiales de alta resistencia química y que contienen resinas de fenol y de formaldehído, caracterizado por el hecho de que se forma una pasta con un polvo de cemento que contiene los endurecedores y las materias de carga y con un líquido que consta de furfurool, así como del producto todavía líquido de la condensación alcalina de formaldehído y de un fenol monocíclico y monovalente.

2). Procedimiento según la reivindicación 1ª), caracterizado por el hecho de que para formar la pasta con el polvo de cemento, se utiliza el líquido que contiene furfurool en la proporción de un 10 a 90% en relación con el peso del producto de condensación.

3). Procedimiento según la reivindicación 1ª), caracterizado por el hecho de que se utiliza un producto todavía líquido obtenido por condensación alcalina de formaldehído y de fenol, de cresoles y xilenoles, sobre todo de mezclas industriales de cresoles y de xilenoles ya sean solos o mezclados entre sí, empleados ventajosamente en la proporción molecular de 1:1 a



254352

1,8:1, aproximadamente.

255 4). Procedimiento según la reivindicación 1 a 3), caracterizado por el hecho de que antes de emplearlo, se somete a calentamiento, preferentemente con reflujo, el líquido que contiene el furfural y el producto de la condensación, en tales condiciones que no se produzca endurecimiento.

260 5). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 4), caracterizado por el hecho de que, además del furfural y del producto de condensación, el líquido contiene otras sustancias indicadas para aumentar la resistencia química de las materias endurecidas, por ejemplo, ésteres alifáticos de los ácidos minerales, alcoholes o aldehidos alifáticos clorados, compuestos fenoxílicos, etc., bien solos o en mezclas de unos con otros.

265 6). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 5), caracterizado por el hecho de que se utiliza un polvo de cemento que contiene, como materias de carga, grafito, polvo de cuarzo y sulfato de bario, bien solos o mezclados unos con otros.

270 7). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 6), caracterizado por el hecho de que como endurecedor se utiliza el cloruro del ácido para-toluen-sulfónico, el cloruro del ácido beta-naftalen-sulfónico y el ácido 1.5-naftalen-disulfónico, bien solos o mezclados los unos con los otros.

275 8). UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COMPOSICIONES QUE SE ENDURECEN RAPIDAMENTE A LA TEMPERATURA ORDINARIA.

Esta Memoria consta de diez hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, a 21 de Diciembre de 1959

*Barr*