



254788

254788

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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M) - Hoechst (República Federal Alemana), por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE RESINAS SINTETICAS ENDURECIBLES".

- - - - -

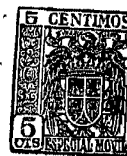
Memoria descriptiva

Se han obtenido ya distintas resinas sintéticas endurecibles por condensación de fenol con furfurool. También se han tratado ya resinas fenólicas con resinas de furfurool y respectivamente de alcohol furfurílico, obteniendo resinas sintéticas endurecibles.

5

Ahora bien, se ha hallado un procedimiento para la obtención de resinas sintéticas endurecibles particularmente inertes desde el punto de vista químico, caracterizado por el hecho de transformarse cuando menos un producto de conden

254788



10 sación de furfurool-aldehído (A), obtenido de manera en sí cono
cida, con por lo menos una resina (B), obtenida de manera en sí
conocida partiendo de cuando menos un componente fenólico y cuan
do menos un aldehído.

Los productos de condensación (A) de furfurool-aldehído se
15 obtienen por reacción de furfurool con cuando menos un aldehído
inferior con 2-10 átomos de carbono, por ejemplo propionaldehído,
butiraldehído, pentanal, hexanal o aldehído crotonico, pero espe
cialmente acetaldehído o acetaldehído con ciertas adiciones de
uno o de varios de los otros aldehído. Se obtienen también los
20 productos de condensación (A) de furfurool-aldehído por reacción
de furfurool con cuando menos un aldehído inferior que contiene
átomos de hidrógeno, aun capaces de reaccionar, accesibles a la
condensación de aldol, con 2 a 10 átomos de carbono, realizándose
la reacción preferiblemente con calentamiento, con la ayuda de
25 catalizadores alcalinos o débilmente ácidos, especialmente en las
zonas de pH comprendidas entre 8 y 9 y respectivamente entre 4 y
6.

Como catalizadores alcalinos son de considerar por ejemplo
los hidróxidos y respectivamente carbonatos de metales alcalinos
30 y de metales alcalinotérreos y bases orgánicas y respectivamente
sales de bases orgánicas con ácidos orgánicos o inorgánicos. Ta
les compuestos son, por ejemplo, el hidróxido de potasio, hidró
xido de sodio, hidróxido de calcio, hidróxido de bario, la pipe
ridina, ciclohexilamina, el acetato de piperidina y el clorhidra
35 to de piridina. Como catalizadores ácidos son de considerar los
ácidos inorgánicos o los ácidos orgánicos fuertes o las substan
cias que, en las condiciones de la reacción, actúan como ácidos,
pero especialmente los ácidos sulfónicos orgánicos, como el ácido
p-toluolsulfónico.

40 Se emplea con preferencia furfurool en exceso, pero también
pueden emplearse por cada mol de furfurool uno o varios moles del

254788



aldehido. Se realiza la reacción a temperaturas de unos 10º C. hasta unos 150º C., pero preferiblemente a unos 20º C. hasta unos 60º C.

45 Se lleva la reacción de modo que, cuando se emplean acetal
dehido, se obtienen productos de reacción constituidos esencialme
mente por acroleina de furilo.

50 Pueden purificarse los productos de reacción calentándolos
en el vacío, destilándolos a veces en el vacío o someténdolos
incluso a una destilación por vapor de agua. Al hacerlo así, se
eliminan los productos iniciales sin transformar. Es posible aña
dirles a los productos así obtenidos, antes de su ulterior trans
formación, más furfurol, preferiblemente no más del 30% en peso,
o tratar una cantidad inicial, obtenida con un exceso de furfurol,
55 sólo en la medida necesaria para que contenga aún un 30% de fur
furol libre.

60 Especialmente al realizarse la reacción en gran escala, se
forman, al lado de los productos de condensación de furfurol-al
dehido, ciertas proporciones de resinas de peso molecular más
elevado, que, sin embargo, no estorban la elaboración ulterior
y no necesitan ser separadas.

65 Como resinas (B) obtenidas partiendo de cuando menos un com
ponente fenólico y cuando menos un aldehido, se emplean unas re
sinas fenólicas en sí conocidas, obtenidas por condensación áci
da y fusibles de manera reversible, llamadas novolacas, o resi
nas fenólicas endurecibles con catalizadores ácidos y respectiva
mente por vía térmica, que se conocen con el nombre de resoles.
Por componente fenólica, entiéndase una substancia que lleva gru
pos aromáticos OH, susceptibles de transformación con formaldehí
do, como los fenoles, por ejemplo el fenol, la resorcina, los
70 cresoles, xilenoles, el dioxidifenilmetano, dioxidifenildimetil



254788

75

metano, tales como se emplean corrientemente para la obtención de resinas fenólicas, como los resoles o novolacas. También pueden emplearse cuerpos fenólicos obtenidos por condensación de uno o de varios de los fenoles indicados con hidrocarburos saturados o sin saturar, siempre que puedan aún reaccionar con formaldehído.

80

Como componentes de aldehído para las resinas (B) son de considerar los aldehídos alifáticos saturados y sin saturar, o los aldehídos aromáticos y heterocíclicos, como el formaldehído, acetaldehído, la acroleína, el crotonaldehído y el furfurool.

85

Para la transformación del producto de condensación (A) de furfurool-aldehído con la resina fenólica (B) pueden emplearse proporciones cuantitativas de las resinas de aproximadamente 95:5 hasta 5:95, prefiriéndose las resinas obtenidas con una elevada proporción del producto de condensación (A) de furfurool-aldehído. Se procede en ello empleando los mismos catalizadores y condiciones de reacción que se han descrito anteriormente para la obtención del producto de condensación (A) de furfurool-aldehído.

90

Se ha hecho la sorprendente comprobación de que estas resinas de elevada proporción, preferiblemente del 60 al 95%, del producto de condensación (A) revelan una resistencia a los álcalis extraordinariamente elevada cuando se endurecen de la manera que se describe más adelante, eventualmente con adición de materias auxiliares inertes.

95

100

Como es sabido, la resistencia a los álcalis de las resinas fenólicas es débil y tiene que ser mejorada con adecuadas adiciones como halógenohidrina o alcoholes alifáticos polivalentes. Pero con ello no se obtienen productos provistos de

254788

la resistencia a los álcalis particularmente elevada y al propio tiempo de la inercia química - por ejemplo a los ácidos, disolventes u oxidantes - así como de la gran resistencia mecánica que se obtienen por el contrario por el procedimiento que se acaba de describir.

Se ha comprobado, además, que los productos de condensación obtenidos partiendo del condensado (A) de furfurool-aldehído y de la resina fenólica (B) pueden ser endurecidos con catalizadores ácidos, especialmente ácidos orgánicos, como ácidos sulfónicos, por ejemplo ácido p-toluolsulfónico, eventualmente con adición de materias auxiliares inertes, como cok en polvo, grafito artificial, cuarzo en polvo, sulfato de bario natural o precipitado, carburo de silicio, ferrosilicio en una cantidad de hasta el 80% sin ulterior alimentación de calor, en un espacio de tiempo de varias horas, por ejemplo de 20 a 50 horas, obteniéndose resinas de gran resistencia química que permiten construir, por ejemplo, revestimientos de ladrillos resistentes a los ácidos sobre una base cerámica o de carbono, que, además de las buenas propiedades químicas y de una gran dureza y resistencia poseen una extraordinaria resistencia a los reactivos alcalinos y ácidos. También es posible emplear las resinas obtenidas, eventualmente con adición de materias de carga inertes finamente granuladas de las clases indicadas anteriormente, y diluídas con un disolvente, como lacas para cocer en horno que proporcionan una excelente protección cuando se utilizan como revestimiento de aparatos de todas clases, como calderas y tubos, sometidos a una sollicitación química. Puede obtenerse una ulterior mejora, especialmente de la adherencia y de las propiedades elásticas de dichas lacas para horno, si se añade con preferencia un 5 a 35% de productos de transformación de alcohol de polivinilo-aldehído, y especialmente

254788



de acetales de polivinilo, por ejemplo butiral de polivinilo.

Ejemplo 1

135 Se someten a una destilación en el vacío 80 partes de una furilacroleína en bruto obtenida según la descripción anterior y 20 partes de una resina fenólica obtenida por condensación de 1 mol de fenol con 1,1 mol de formaldehído y ebullición con reflujo y adición de una base orgánica, por ejemplo ciclohexilamina, siendo perfectamente posible que la resina fenólica contenga todavía agua, distribuida físicamente, procedente de la condensación. La condensación se desarrolla bien en un campo débilmente alcalino (pH 8 - 9) o también en un campo débilmente ácido (pH 6 - 4). Una vez alcanzada la viscosidad deseada, 500 cP en el presente caso, se interrumpe la destilación en el vacío, que representa al propio tiempo una condensación, se neutraliza de ser ello necesario y se lava la nueva resina obtenida con agua caliente. Se mezcla la resina así obtenida con una materia de carga inerte que contiene un catalizador ácido, por ejemplo ácido paratoluolsulfónico. Como materias de carga inerte son de considerar aquí el cok en polvo, grafito artificial, cuarzo en polvo, sulfato de bario natural o precipitado, carburo de silicio, ferrosilicio u otras materias inertes de carga adecuadas. La mezcla de producto de condensación con la carga inerte y la mencionada sustancia de efecto endurecedor es introducida en cilindros y dejada reposar durante unas 24 horas. Después de dicho tiempo, el endurecimiento ha concluido prácticamente. Se forman cuerpos de una dureza Shore de aproximadamente ⁷⁰ (probador de dureza Shore D) y de una extraordinaria estabilidad química. Los cuerpos de esta clase, ya a las 24 horas de su aplicación, por ejemplo en los intersticios de una pared resistente a los ácidos, pueden ser sometidos a la acción de lejía de sosa fría o calien

140

145

150

155

160



254788

te, de ácido sulfúrico frío o caliente hasta un 80%, o de agentes decolorantes sin que se produzca ataque químico alguno digno de mención. La expresión "ataque químico digno de mención" significa que la pérdida después de un día de ebullición en estos agentes, a su punto de ebullición, no es superior a un 2% referido al peso. Las dimensiones de los cilindros de prueba son 25 mm de altura y 25 mm de diámetro.

185

Ejemplo 2

Se combinan 40 partes de una resina fenólica (fenol : formaldehído como 1 : 1,8), obtenida por condensación en dos etapas (alcalina, ácida) con 60 partes del condensado de furfurilo-acetaldehído descrito anteriormente, de la manera expuesta en el Ejemplo 1. También aquí se obtiene una resina que puede ser mezclada con materias de carga inertes y con endurecedores ácidos y que, después de un endurecimiento de 24 horas a temperatura ambiente, resiste las más fuertes sollicitaciones químicas.

190

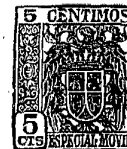
195

Ejemplo 3

Se condensan, de la manera descrita en el Ejemplo 1, 60 partes de una llamada novolaca con 40 partes de un condensado de 1 mol de furfurool y 0,25 mol de acetaldehído y otro tanto de butiraldehído. Se obtienen resinas que, previa dilución con adecuados diluyentes y eventual carga con adecuados pigmentos, pueden ser empleadas como lacas para cocer en horno. Después de una cocción de 1 hora a 180° C., se obtienen revestimientos extraordinariamente resistentes a los agentes químicos. Estos revestimientos son más completamente resistentes a las lejías en cualquier concentración y también a los ácidos, como por ejemplo ácido sulfúrico al 70%, ácido clorhídrico en cualquier concentración, ácido fosfórico al 80% y similares.

200

205



254788

210

Ejemplo 4

215

220

50 partes del condensado de furfurool-acetaldehido ya descrito, 40 partes de una resina fenólica, obtenida por condensación en dos etapas de 1 mol de fenol con 2 moles de formaldehido, y 10 partes de una resina de resorcina, constituida por 1 mol de resorcina y 0,6 moles de formaldehido, son hechas reaccionar por condensación común en el vacío, con eliminación de las partes volátiles hasta la viscosidad deseada. La resina que entonces se forma es utilizable como laca para cocer en horno como también en unión de materias de carga inertes y endurecedores ácidos. Debido a la resina de resorcina añadida, se verifica una reacción extraordinariamente rápida.

225

En todos los casos, es posible obtener una elastificación de los productos mencionados anteriormente mediante adición de polímeros que se disuelven en las resinas mencionadas, por ejemplo productos de reacción de aldehidos con alcohol de polivinilo, especialmente butiral de polivinilo. Ello es especialmente deseable cuando las resinas obtenidas por condensación de las mezclas de sus componentes según la presente invención son empleados como lacas para cocer en horno.

230

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania el 10 de Enero de 1959, bajo el número F 27 446 IV b / 39 c, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 42 del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES
=====

235

1). Procedimiento para la obtención de resinas sintéticas endurecibles particularmente inertes desde el punto de vista químico, caracterizado por transformarse por lo menos un producto de condensación (A) de furfurool-aldehido, obtenido de manera en sí como

254788



- 240 cida, con cuando menos una resina (B), obtenida de manera en sí conocida partiendo de cuando menos un componente fenólico y cuando menos un aldehído.
- 2). Procedimiento para la obtención de mezclas endurecibles para la obtención de resinas sintéticas particularmente inertes desde el punto de vista químico, caracterizadas por un contenido de resinas según la reivindicación 1), por cuando menos una materia de carga inerte y cuando menos un endurecedor ácido, prevalentemente ácidos sulfónicos orgánicos.
- 245 3). Procedimiento para la obtención de mezclas endurecibles en caliente para la obtención de resinas sintéticas particularmente inertes desde el punto de vista químico, caracterizadas por un contenido de resinas según la reivindicación 1), por cuando menos una materia de carga inerte finamente granulosa y cuando menos un disolvente.
- 250 4). Procedimiento de obtención de mezclas endurecibles en caliente para la obtención de resinas sintéticas particularmente inertes desde el punto de vista químico, caracterizadas por un contenido de resinas según la reivindicación 1), por cuando menos una materia de carga inerte finamente granulosa, cuando menos un disolvente y un 15 - 35% de un producto de transformación de alcohol de polivinilo-aldehído, prevalentemente butiral de polivinilo.
- 255 5). Procedimiento de obtención de revestimientos sobre cuerpos de forma caracterizados por el empleo de mezclas según la reivindicación 4).
- 260 6). PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE RESINAS SINTETICAS ENDURECIBLES.
- 265

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

Madrid, a 7 de Enero de 1.960

Baerw