



26 85 54

26 85 54

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 23 de Junio de 1961, con el nº 268.554

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de AKTIEBOLAGET HOGANASMETODER, entidad sueca, establecida en "Hoganäs", Suecia, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA HACER UN AGENTE AGLUTINANTE"

En la preparación de productos de fibra mineral, se emplean mucho resinas sintéticas para combinar las fibras individuales de manera que formen productos tales como hojas y "tazas" o cubetas.

5 Ordinariamente, se usa la resina de fenol formaldehído bakelita como agente de adhesión. En la patente francesa nº 1.208.830, se explica detalladamente cómo puede mejorarse dicho agente adhesivo por modificación con ciertos compuestos de silano. En el ejemplo 1 de dicha solicitud, se establece como se determina la adhesión del agente de pegado a las fi-

lo

26 855 4



bras minerales. Este método se ha usado en el examen de los agentes adhesivos de acuerdo con el presente invento.

5 El objeto del presente invento es proporcionar un procedimiento para preparar agentes de adhesión a base de resinas de fenol-formaldehido de bakelita que se han modificado con aminocompuestos tales como urea y diciandiamida. Por tal modificación, se consiguen las siguientes ventajas. Al usar urea como agente modificador, se obtiene una resina más barata que al usar fenol solo como material de partida, ya que la urea es mucho más barata que el fenol. Al usar diciandiamida, se obtienen resinas de mejores propiedades en cuanto se refiere a resistencia térmica y resistencia al fuego, que usando solo fenol.

10

15 Se ha demostrado que un agente de adhesión modificado de tal modo, que tenga propiedades satisfactorias, no puede obtenerse por simple mezclado de resina fenólica y resina de urea, por ejemplo. Tampoco se obtiene resultados satisfactorios si se reemplaza una parte del fenol por urea o diciandiamida en la preparación de la resina de bakelita.

20 De acuerdo con el presente invento, se demuestra que el resultado mejor se obtiene cuando se condensa primeramente fenol y formaldehido de manera que se obtengan grupos metilol en el fenólico. Luego, se añade el agente modificador y se continua la condensación. Es muy importante que el agente modificador no se añada demasiado pronto, ya que se ha demostrado que, si se añade el agente modificador excesivamente pronto, reaccionará con formaldehido libre presente, y se obtiene una mezcla de bakelita de fenol, bakelita de fenol modificada, y por ejemplo: resina de urea, si se está usando urea como agente modificador. Al usar dicha resina como agente

25

30



modificador. Al usar dicha resina como agente adhesivo para fibras de vidrio ricas en alcali, por ejemplo, la resina de urea presente se descompone rápidamente, de donde resulta un debilitamiento del pegado. También pueden formarse compuestos de mal olor y, por consiguiente, el material aislante de este tipo no podrá usarse.

Para demostrar el valor del invento, se hace referencia a las siguientes tablas y a las explicaciones al pie de las mismas.

Tabla 1

Resistencia de varillas de fibras de vidrio pegadas con 6% del agente adhesivo que se examina.	resina fenólica pura	Una mezcla de resina fenólica y de urea.	Fenol y urea mezclados antes de condensación.	Fenol y dianhidramida antes de condensación.
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Resistencia antes de tratamiento de humedad, gramos.	570	380	553	595
Resistencia después de tratamiento de humedad, gramos.	540	200	355	437
Resistencia remanente %.	94	60	64	74

La Resina A es una bakelita de fenol corriente obtenida a partir de una parte de fenol y 2 partes de formalina al 37% a 65°C. con una adición de alcali a pH 9. El álcali se ha eliminado por intercambio iónico según la patente francesa n°. 1.138.078,

28 8554



ejemplo I, después de los cual se añadió a la bakelita 0,15% de aminopropiltriétoxisilano.

5 La resina B es una mezcla de dos partes de resina A y una parte de resina de urea obtenida por condensación a pH 9,0 a temperatura ambiente de una parte de urea y dos partes de formalina, neutralización con ácido acético y adición de 0,15% de aminopropiltriétoxisilano.

10 La Resina C se ha obtenido de la misma manera que la resina A, pero se ha reemplazado por urea una tercera parte de la cantidad de fenol.

La Resina D se ha obtenido de la misma manera que la resina A a excepción de que se ha reemplazado por dician-diamida una tercera parte de la cantidad de fenol.

15 Todas las resinas B, C y D son pues sustancialmente inferiores a la resina fenólica pura.

20 Una propiedad importante de los agentes aglutinantes a que se tiende es que, cuando se inyectan como soluciones acuosas en gases de escape calientes, no se descomponen. Esto puede determinarse por ejemplo por inyección de una solución de resina en gases de escape se hacen pasar por un filtro cónico de tejido de vidrio. De este modo la bakelita se recoge sobre las fibras de vidrio. De este modo la bakelita se recoge sobre las fibras de vidrio. Estas se pesan antes y después del ensayo para determinar la cantidad de bakelita recogida. Con la ayuda
25 de la cantidad de bakelita suministrada, puede calcularse el porcentaje de bakelita retenido sobre las fibras de vidrio. Este valor se designa con el nombre de eficiencia al cono;

30 En la tabla 2 se demuestra como se aumenta esta resistencia al choque térmico cuanto más tarde se añade el agente modificador al producto de reacción de fenol y formaldehído.



Tabla 2

26 855 4

Tipo de resina	K1	K2	K3	K4	A
Eficiencia como	48%	60%	69%	71%	72%

5

En la preparación del tipo de resina K 1 se mezclan dos partes de fenol, una parte de urea y seis partes de formalina y se añade álcali a pH 9,0. La mezcla se deja en reposo a temperatura ambiente durante 24 horas y luego se calienta a 65°C hasta que el valor de precipitación se rebaja a 6, es decir, una parte de la mezcla neutralizada a pH 7,0 se hace precipitar por adición de 6 partes de agua. Después de que el alcali se ha reemplazado por amoníaco, con ayuda de cambio iónico, la resina se modifica por adición de 0,15% de aminopropiltriétoxissilano

15

En la preparación de la resina de tipo K2, la urea se añade cinco horas antes del calentamiento a 65°C.

En la preparación de la resina de tipo K 3, la urea se añade inmediatamente antes del calentamiento a 65°C.

20

En la preparación de la resina de tipo K 4, la urea se añade dos horas después de que la mezcla de fenol y formalina se ha calentado a 65°C.

25

La idea fundamental del presente invento es hacer reaccionar fenol y formaldehído para dar compuestos polimetilolfenol bajo, condiciones tales que la cantidad de formaldehído libre sea lo menor posible. En la adición subsiguiente del agente modificador, no debe pues quedar sustancialmente nada de formaldehído libre para reaccionar con el agente modificador.

30

Como consecuencia, se han realizado exámenes para



268554

aclarar como la cantidad de formaldehido libre depende del tiempo de reaccion, de la temperatura de reaccion y de la relacion fenol: formalina. El examen se ha realizado con una cantidad de catalizador que alcanzaba a 6% de NaOH de la cantidad de fenol:

Tabla 3a

A temperatura ambiente

10

Formaldehido libre en % en peso, relaciones de formol: fenol como se indica más adelante.

	3	2	1,5	1,0
Tiempo de reaccion:				
1 día (24 horas)	9,25	5,7	2,7	2,05
3 días (72 horas)	7,65	4,65	2,4	2,00
5 días (120 horas)	6,30	4,50	1,65	1,20
8 días (182 horas)	6,15	3,96		
14 días (336 horas)	5,26	3,51		

20

Tabla 3b

A 65°C.

Formaldehido libre en % en peso de formol: fenol según se indica más adelante.

25

Tiempo de reaccion:	3	2	1,5	1,0
1 hora	8,7	6,5	3,4	3,10
2 horas	6,6	5,0	2,2	1,5
3 horas	6,6	4,9	1,5	1,05
4 horas	6,3	4,8	1,2	1,01

30

26 85 5 4



En nuevos ensayos de modificación, se usó la relación ponderal formol:fenol de 3:2, el tiempo de 1,5 horas y la temperatura de 65°C. para que la cantidad de formaldehído libre disminuyera a aproximadamente 2%. Luego se añadió el agente modificador y se continuó la condensación durante un cierto tiempo (T), antes de añadir el resto de la cantidad de formalina. Esta cantidad es tan grande que el peso de formalina es doble del total de fenol y agente modificador. En la tabla 4 se demuestra la influencia del tiempo de reacción A cuando se usa dicianidamida (50% de la cantidad de fenol) como agente modificador.

Tabla 4

15	Tipo de resina	D 1	D2	D3	D4	A
	T, minutos	0	15	30	45	-
	Resistencia remanente, %	75	80	92	95	94

Es importante que las resinas modificadas se mezclen con un silano de la fórmula general R_nSiY_{4-n} , donde R es un grupo orgánico unido al Si por un enlace C-Si, conteniendo dicho grupo grupos amino, grupos vinilo, grupos aldehído o grupos hidroxifenilo, Y es un grupo alcoxi, ariloxi, amino o hidroxilo o un átomo de halógeno y n es un entero de 1 a 4.

Ejemplos de tales silanos son $NH_2-CH_2-CH_2-CH_2-Si(OC_2H_5)_3$ (I) o $NH_2-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-CH_2-Si(OCH_3)_3$ (II) o por ejemplo: $CH_2=CN-Si(OC_2H_5)_3$ (III). De no ser así, se obtiene una resistencia a la humedad muy pobre como se vé por la tabla 5.



Tabla nº. 5

26 85 5 4

Tipo de resina:	Resistencia a la humedad sin silano.	Con silano de tipo		
		I	II	III
A	55	94	91	70
C	0	64	65	25
D	10	74	-	35
K3	12	90	-	--
D4	30	95	90	45

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Suecia el 29 de Junio de 1.960, bajo el número 6.350/60, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1º.- Un procedimiento para hacer un agente aglutinante para fibras minerales, a base de fenol, formaldehído y un compuesto amínico del tipo de la urea o de la dicianidamida, caracterizado porque primero se hacen reaccionar fenol y formaldehído para formar compuestos de metilol, a un pH de 8 a 10 después de lo cual el compuesto amínico se añade y la condensación se continua hasta que se haya obtenido un peso molecular incrementado.

2º.- Un procedimiento según el punto 1º, caracterizado porque la reacción de formalina con fenol se lleva a cabo a una relación de formalina: fenol de 1 a 2 (calculada sobre

28 8554



formalina al 37% (después de lo cual se añade el compuesto amínico y se deja reaccionar con el metilol-fenol obtenido, después de lo cual se añade más formalina.

5

3º.- Un procedimiento según los puntos 1º o 2º, caracterizado porque la resina obtenida se neutraliza separando el álcali con ayuda de permutación iónica y los iones alcalinos se sustituyen por iones de amoniaco o de hidrógeno.

10

4º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque la resina obtenida se modifica por la adición de 0,05 a 0,5% de un compuesto de silano del tipo RSiY, donde R contiene grupos amino, vinilo, aldehido o hidroxi e Y contiene grupos alcoxi, ariloxi, amino o hidroxi o átomos de halógeno.

15

5º.- Un procedimiento para hacer un agente aglutinante.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de nueve hojas escritas por una sola de sus caras.

Madrid, 13 JUL 1961

P.A.

GM/10