

284.962

- 1 -



284962

MEMORIA DESCRIPTIVA
que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por : "PROCEDIMIENTO DE
PRODUCCION DE UNA COMPOSICION RESINOSA"

a favor de

CELANESE CORPORATION OF AMERICA.

domiciliado en 522 Fifth Avenue, New York, 36

N.Y. EE.UU.

PRIORIDAD: de la solicitud de patente estadounidense
No. 172.791 del 12 de febrero de 1962

INVENTOR: Martín Burton Price, de nacionalidad
estadounidense.

-AC -

28496



1953

Esta invención se relaciona con composiciones resinosas y más particularmente con procedimientos para obtener composiciones que comprenden polímeros oximetilénicos normalmente sólidos.

5 Se conocen materiales termoplásticos sólidos de gran solidez y dureza, pero su uso se limita a la producción de artículos que no han de ser sometidos a elevadas temperaturas, a las que experimentaría deformaciones como resultado de su reblandecimiento o fusión. Los materiales de fraguado térmico pueden moldearse en artículos útiles a superiores temperaturas, pero en general son más quebradizos y menos duros que los mejores materiales termoplásticos. La presente invención se relaciona con una composición resinosa de fraguado térmico a partir de la cual pueden moldearse artículos que posean la solidez y dureza ordinariamente esperadas en artículos fabricados con materiales termoplásticos de elevada calidad, al tiempo que son infundibles o fundibles de una manera incompleta y por consiguiente resistentes a la deformación a temperaturas muchos más elevadas que en el caso de los materiales termoplásticos.

10 El procedimiento de producción de la composición resinosa de la invención comprende una mezcla uniforme de un polímero oximetilénico normalmente sólido que pierde menos del 40% de su peso cuando se calienta en aire a 222°C durante 40 minutos y una sustancia que tiene un peso molecular no superior a 1500 y es capaz de reacción con formaldehído para producir una resina de fraguado térmico. Si se sube tal mezcla a una temperatura elevada, por ejemplo de 150 a 200°C., se convierte en un producto infundible o incompletamente fundible. El calentamiento puede efectuarse en un molde para producir un artículo moldeado o en un dispositivo amasador, por ejemplo una mezcladora plástica, mezcladora de rodillos calientes o mezcladora Banbury para obtener un producto terroso o polvo. Limitando el tiempo de calentamiento para evitar que se alcance la fase de infusibilidad completa o sustancial, puede obtenerse un producto adecuado para ulterior ela-



boración, por ejemplo por comprensión o moldeo de inyección o por extrusión, durante el cual tiene lugar la reacción que conduce a una infusibilidad completa o sustancial. La invención incluye tanto la mezcla inicial como la mezcla después de una reacción parcial o completa, así como los artículos fabricados con ella.

Los polímeros oximetilénicos que constan de cadenas de grupos oximetilénicos recurrentes ($-O.CH_2-$), en adelante denominados homopolímeros oximetilénicos, pueden obtenerse mediante la polimerización de formaldehído o de trioxano, produciendo este último unos resultados particularmente satisfactorios cuando se polimeriza con ayuda de fluoruro de boro o de un complejo del mismo, tal como el eterato dibutílico, como catalizador. Estos homopolímeros, y asimismo los productos de estabilidad térmica algo mayor obtenidos por esterificación o eterificación de los grupos terminales de las moléculas polímeras pueden usarse para los fines de la invención. Pueden emplearse también polímeros oximetilénicos que contengan cadenas de grupos oximetilénicos dotadas de grupos entremezclados con átomos de carbono adyacentes, especialmente grupos oxietilénicos ($-O.CH_2.CH_2-$). Estos polímeros, en adelante denominados copolímeros oximetilénicos, pueden obtenerse de una manera muy satisfactoria copolimerizando trioxano con una variedad de comonómeros, especialmente éteres cíclicos que contengan dos o más átomos de carbono adyacentes, por ejemplo el óxido etilénico o el dioxolano. Los copolímeros oximetilénicos son inherentemente de mayor estabilidad térmica que los homopolímeros oximetilénicos, estando por consiguiente bien adaptados para su empleo en un proceso, tal como el de la presente invención, que tenga la finalidad de proporcionar un polímero útil a elevadas temperaturas. Los copolímeros preferidos son los que contienen del 0,1 al 150% molar de grupos oximetilénicos.

En las págs. 440 a 458 de "Formaldehyde" por J. Frederick Walker



segunda adición (1953), Reinhold Publishing Corporation, se describen sustancias capaces de reaccionar con formaldehído para formar resinas de fraguado térmico. Las sustancias incluyen compuestos monómeros que tienen más de 2 átomos de hidrógeno activo capaces de reacción con formaldehído, por ejemplo el propio fenol, que tiene átomos de hidrógeno activo en los átomos de acarbono que se encuentran en las posiciones orto y para respecto al grupo hidroxilo que contiene un tercer átomo de hidrógeno activo; fenoles sustituidos, tales como el resorcinol; compuestos dotados de una serie de grupos aminos, tales como la melamina; y compuestos que tengan una serie de grupos amidos, tales como la urea, así como materias polímeras lineales de bajo peso molecular que tengan átomos de hidrógeno activo, tales como las resinas de fenol-formaldehído lineales conocidas por novolacas y fabricadas mediante la condensación de un fenol con formaldehído en una relación de fenol a formaldehído superior a 1.

En general, del 5 al 80% en peso y preferiblemente del 15 al 70% en peso de la mezcla de los dos materiales, puede consistir en el material reaccionable con formaldehído.

La mezcla de fraguado térmico puede prepararse mezclando en seco el polímero oximetilénico en forma de polvo o pastillas, con el material reaccionable con formaldehído, también en estado seco. Como se indica anteriormente, la mezcla previa puede amasarse a una elevada temperatura (de 150 a 200°C. aproximadamente) en una mezcla plástica, una mezcladora de rodillos calientes o una mezcladora Banbury terminándose ordinariamente el amasado mientras la mezcla es todavía elaborable.

El tiempo de amasado puede variarse de acuerdo con la temperatura, la naturaleza de la resina, la naturaleza del material reaccionable en formaldehído y las proporciones de los ingredientes de la mezcla. Generalmente, el tiempo de mezclado puede variar entre 5 y 60 minutos aproximadamente.



284962

Otro método de preparación de mezclas de fraguado térmico comprende la fusión del polímero oximetilénico por sí mismo seguido de la adición de material reaccionable con formaldehído al polímero fundido. De esta manera, el tiempo de mezclado se reduce al mínimo y la reacción del material reaccionable con formaldehído se mantiene en un mínimo durante el mezclado previo.

Aunque no se desea circunscribirse a ninguna teoría particular de operación, se supone que las propiedades del fraguado térmico de la mezcla de la invención se consiguen mediante la reacción del material reaccionable con formaldehído con el formaldehído proporcionado por el polímero oximetilénico. Esta reacción parece producir un polímero espaciado transversalmente ligado que se encuentra en mezcla íntima con el volumen del polímero oximetilénico y ofrece apoyo al polímero citado a elevadas temperaturas cuando el mismo polímero se reblandecería o fundiría en otro caso. El polímero oximetilénico contribuye a la dureza de los productos fabricados con la mezcla.

En ciertos casos, el material reaccionable con formaldehído puede ser uno que no realice fácilmente tal reacción bajo la influencia del calor solamente. En tales casos, puede incluirse en la mezcla un catalizador del tipo conocido que facilite la reacción de formación de resina de los aldehídos con compuestos que contengan átomos de carbono activos. Tales catalizadores son sustancias ordinariamente básicas o incluyen al amoníaco, aminas, hidróxido bórico, hidróxido sódico y etanolaminal. Cuando se emplea un catalizador básico, es preferible que el polímero oximetilénico sea un copolímero que contenga grupos entremezclados dotados de átomos de carbono adyacentes en la cadena polímera, pues tales polímeros son resistentes a la acción de sustancias básicas.

Los siguientes Ejemplos ilustran la invención.

Ejemplo 1

Se mezclan 20 partes de resorcinol en polvo seco con 80 partes



284962

5
de homopolímero oximetilénico en polvo seco provisto de grupos terminales acetilos y estabilizado con una poliamida lineal sintética y con 4,4'-butilideno bis-(6-butil terciario-3-metil fenol) a un nivel de degradación térmica (a 222°C en aire) del 0,02% en peso, por minuto. Se coloca la mezcla en una cámara mezcladora provista de un par de tornillos de poco fondo que giran en sentidos opuestos y calentada a 190°C, durante un período de 15 minutos. Al final de este tiempo, la mezcla ya no era plástica, sino que se había formado una masa no fluída. Una llama Bunsen aplicada a esta masa no la fundió.

10
Una mezcla de 66 partes de resorcinol y 33 partes del homopolímero oximetilénico dieron un producto pulverulento no fluído al cabo de 28 minutos a 180°C en la mezcladora.

Ejemplo 2

15
Se calentaron aproximadamente a 180°C durante 10 minutos 10 partes en peso de una resina novolaca de fenol-formaldehido lineal (preparada con una relación molar 0,85/1 entre formaldehido y fenol) y 90 partes del homopolímero oximetilénico del Ejemplo 1. Resultó un polímero transversalmente enlazado.

20
Cuando se fundió el homopolímero antes de la adición del polímero de fenol-formaldehido lineal y se limitó el calentamiento antes de la adición al período necesario para obtener una mezcla homogénea no resultó un polímero transversalmente enlazado.

Ejemplo 3

25
Se mezclaron en la mezcladora del Ejemplo 1, a 180°C durante 10 minutos 50 partes en peso de la resina de fenol-formaldehido del ejemplo 2 y 50 partes en peso del homopolímero oximetilénico del Ejemplo 1, formándose una resina de fraguado térmico.

Ejemplo 4

30
Se mezclaron 5 partes en peso de resorcinol en polvo seco con 95 partes en peso de un copolímero oximetilénico en polvo seco que -

284962⁻⁷⁻



962

5
10
15
20
25
30

contenía un 2% en peso de unidades oxietilénicas derivadas del óxido etilénico y ya mezcladas con un 0,5% en peso de 2,2'-metileno-bis-(4-metil-6-butil terciario fenol) y un 0,1% en peso de cianoguanidina. Se calentó la mezcla seca a 185°C. durante 15 minutos. Al cabo de este tiempo se enfrió la mezcla y se molió en un polvo y se moldeó por compresión a 190°C y 6.500 libras por pulgada cuadrada, durante 4 minutos, para formar un disco de 1-1/2 pulgadas de circunferencia y 1/8 de pulgada de espesor. Este disco era duro y no pudo romperse a mano. Al someterse el disco al calor de una llama Bunsen se fundió sólo parcialmente. Un disco de control, similar al anterior con la excepción de que fue moldeado con un copolímero oximetilénico sin resorcinol, se fundió por completo en una llama Bunsen.

REIVINDICACIONES

1ª.- Procedimiento de producción de una composición resinosa de fraguado por calor a un estado infundible o incompletamente fundible, cuyo procedimiento comprende mezclar un polímero oximetilénico normalmente sólido que pierde menos del 40% de su peso al calentarse en aire a 222°C. durante 40 minutos, con una sustancia que tiene un peso molecular no superior a 1500 y capaz de reacción con formaldehído para producir una resina de fraguado térmico.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual los materiales mezclados son calentados para producir la reacción de la sustancia reaccionable con formaldehído en un grado menor al necesario para producir un producto infundible o incompletamente fundible.

3ª.- Procedimiento según cualquier de las anteriores reivindicaciones, en el que los materiales mezclados son configurados por moldeo o extrusión y después hechos infundibles o incompletamente fundibles por calor.

4ª.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en el cual la sustancia reaccionable con formaldehído es



962

resorcinol o un polímero lineal de fenól y formaldehido.

5^a.- Procedimiento según cualquier de las anteriores reivindicaciones, en el que el polímero oximetilénico es un copolímero cuyas moléculas contienen grupos dotados de átomos de carbono adyacentes.

6^a.- Procedimiento según la reivindicación 5, en el que las moléculas copolímeras contienen del 0, 1 al 15,0% molar de unidades oxietilénicas.

7^a.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "COMPOSICION RESINOSA"

Todo conforme se describe y se reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de ocho páginas escritas a máquina.

Madrid, 8 de Febrero, 1963

ALFONSO UNGRIA

P.P. Ungria

5

10

15

20

25

30