

11 NOV. 1964

303849

P. 27.570

48601/63 AJA



303849

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 8 de septiembre de 1964, con el núm. 303.849

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de NATIONAL POLYCHEMICALS, INC., entidad norteamericana establecida en Eames Street, Wilmington, Massachusetts, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO DE PREPARAR UN PRODUCTO DE REACCION RESINOSO
TERMOENDURECIBLE Y SOLUBLE"

La invención se refiere a composiciones aromático-
alíciclicas de aldehído, alcoholadas e hidróxiladas, y en particular a resinas de polifenol de polimetileno-furfural, y a composiciones y productos derivados de ellos.

5 Las resinas de fenol-aldehído son generalmente productos altamente frágiles de baja resistencia al impacto y de limitada compatibilidad con otros plásticos. Se han empleado plastificantes con estos productos para aumentar la flexibilidad, pero la flexibilidad aumentada ha dado como resultado una
10 disminución de otras propiedades deseables, dificultades de



tratamiento, o factores inadmisibles de coste. Por ejemplo, para obtener cualquier grado significativo de flexibilidad han de usarse cantidades relativamente grandes de hasta partes iguales o más de glicoles o glicerina, lo que disminuye la resistencia del producto e induce la exudación del glicol y la glicerina durante el ciclo de curado por calor. Además, la plastificación por enlace cruzado con polímeros termoplásticos no saturados como polivinilbutiral, o con elastómeros compatibles como el Hycar, no ha sido completamente satisfactoria a causa de la inferior resistencia al calor y disolventes de las mezclas resultantes. Estas mezclas tienen mejor resistencia al impacto pero aún carecen de flexibilidad adecuada. Más aún, los aceites no saturados como el aceite de madera china, aún en cantidades substanciales como modificadores de resinas, no valen para proveer flexibilidad suficiente. Existe, pues, necesidad de una resina termoestable que tenga buenas características de flexibilidad y compatibilidad.

Es por tanto un objeto de la invención proveer nuevas resinas de flexibilidad notablemente mejorada. Otro objeto de la invención es proveer productos resinosos de buena solubilidad en alcohol. Otro objeto de la invención es proveer productos resinosos de flexibilidad relativamente permanente, que son capaces de curar a temperaturas elevadas, sin degradación de las propiedades de flexibilidad. Un objeto adicional de la invención es proveer, para composiciones plásticas compatibles, artículos y películas que exhiben características termoestables.

Objetos y ventajas adicionales de la invención se harán ostensibles, para los expertos en la técnica, a partir de la siguiente descripción y ejemplos de la invención.

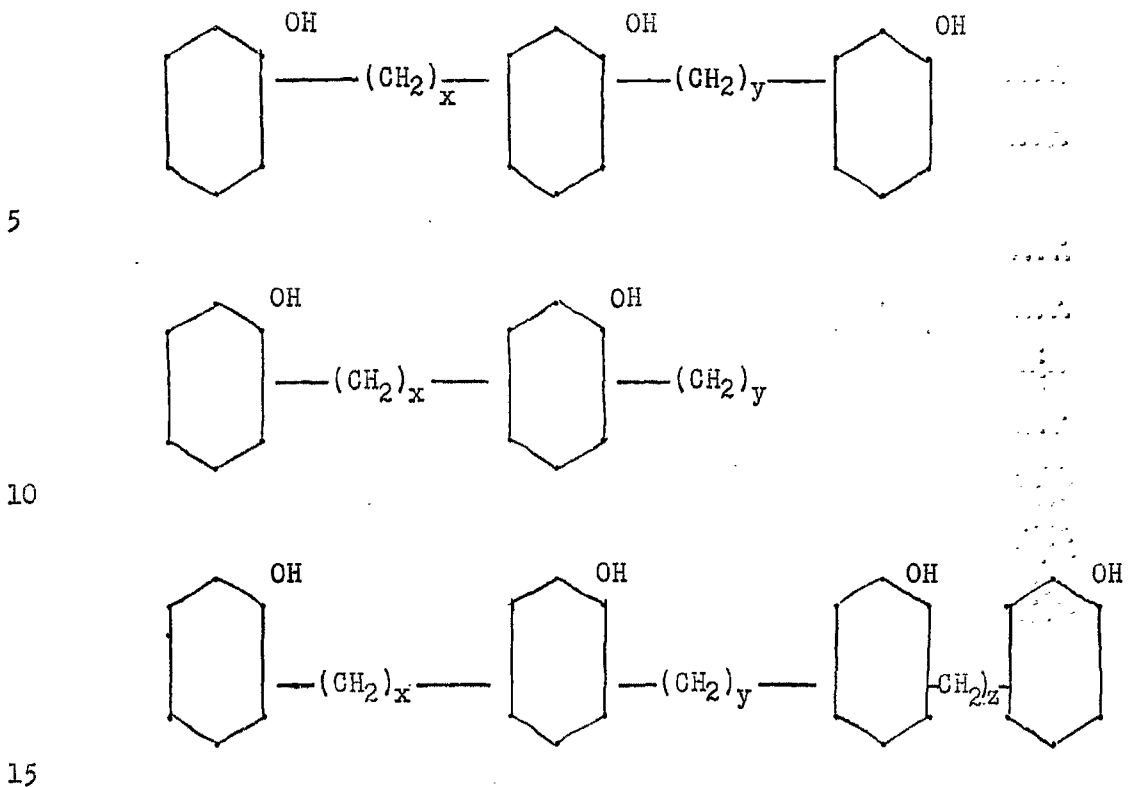
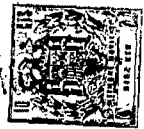
303849



Hemos descubierto que la reacción de un aldehído de éter cíclico conjugado y etilénicamente no saturado con un compuesto aromático hidroxilado polialifático, produce inesperadamente un producto resinoso de excepcional flexibilidad similar al caucho, solubilidad en alcohol mejorada, y de superior compatibilidad con polímeros termoplásticos, resinas, latex, y otros compuestos. Las nuevas resinas de la invención se preparan por la condensación de un fenol espaciado con el aldehído, para formar un producto líquido resinoso curable por calor y completamente soluble en etanol, insoluble en agua y compatible con compuestos termoplásticos de vinilo. Las resinas curadas de la invención son productos resinosos blandos y flexibles, como el caucho que muestran características termoestables, siendo resistentes al calor y los disolventes. El aldehído de éter cíclico conjugado y etilénicamente no saturado es preferiblemente furfural.

Los fenoles espaciados empleados para producir las nuevas resinas flexibles de la invención son aquellos compuestos que comprenden poli-núcleos, aromáticos hidroxilados separados espacialmente por largas cadenas alifáticas y por cadenas alifáticas carbono a carbono sustituidas. En particular, estos fenoles céreos o polifenoles espaciados comprenden aquellos compuestos aromáticos polihidroxilados y de poli-alcoholeno en los que dos, tres, cuatro, cinco, seis o más núcleos aromáticos hidroxilados están interconectados por largas cadenas de polialcoholeno. Estos compuestos incluyen aquellos polifenoles de polimetileno que tienen las fórmulas generales:

303849



donde x, y y z pueden ser los mismos o diferentes, y varían des
de 10 aproximadamente hasta 100, por ejemplo, 20 a 40. Los
compuestos aromáticos polihidroxiados y de polimetileno con-
tienen dos o más núcleos aromáticos hidroxiados, preferible-
mente núcleos fenólicos, tal como fenol, y sus derivados de
alcoholo, halogeno y metilol, y los homólogos y sustituyentes.
Los fenoles espaciados de particular utilidad incluyen aque-
llos compuestos en los que dos o más, tal como 2 a 6, núcleos
de fenol están separados por al menos, 1 o más grupos para-
finicos de cadena larga o sus derivados sustituidos por meti-
lol o halógeno, o combinaciones de los mismos. Uno o más de
estos grupos de polimetileno de cadena larga pueden también
estar en uno o en ambos grupos aromáticos terminales. Un fe-
no céreo particularmente preferido comprende los polifenoles
de polimetileno y polifenoles de polimetilol, cuya preparación

20

25

30



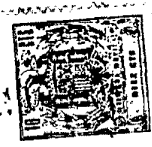
y descripción se exponen en las patentes U.S. 2800512;
2859203; y 2859204.

5 Las resinas de fenoles céreos-formaldehído hasta hoy preparadas, han sido relativamente incompatibles con otros plásticos tanto antes como después del curado. Estos productos resinosos tampoco han sido completamente solubles en alcohol, y han requerido el empleo de disolución en alcohol-aromático para solvatación completa.

10 Por conveniencia la exposición siguiente se refiere al caso en que el aldehído es furfural.

15 Las resinas líquidas de fenol espaciado-furfural y curables por calor de la invención, se preparan por la condensación directa, bien en medio alcalino o ácido, del fenol céreo con furfural. Las proporciones de fenol espaciado a furfural, variarán según las propiedades deseadas de la resina, pero pueden variar desde aproximadamente 0,1 hasta 2,0 (por ejemplo 0,5 a 1,5) moles de furfural por mol de fenol espaciado. La reacción puede tener lugar en masa o en una disolución en hidrocarburo o alcohol. El producto líquido
20 resinoso obtenido es insoluble en agua, pero completamente miscible en alcoholes tales como los alcanoles, como etanol, isopropanol, butanol, etc.; y en una disolución de alcoholes que contiene diluyentes de hidrocarburo aromáticos y alifáticos, como tolueno, xileno, heptano, naftas, etc.
25 para formar disoluciones mejoradas de barniz. Disolventes adecuados incluyen alcoholes aromáticos, ésteres, cetonas o mezclas de los mismos.

30 Estas resinas líquidas, por calefacción a temperaturas elevadas, son curadas hasta resinas en fase C blandas y muy flexibles, similares al caucho, que tienen



alta resistencia al calor y los disolventes, alta resistencia al impacto, y que inhiben la exudación superficial, la pérdida de tenacidad o merma de flexibilidad cuando se almacenan, calienta o usan. Estas resinas curadas muestran cualidades similares al caucho en flexibilidad y tacto, pero conservan sus características termo-estables. Por ejemplo, una tira de una resina curada de fenol espaciado-furfural, puede ser flexionada o doblada fácilmente en 180 grados.

5
10
15
20
25

En la reacción de condensación el fenol espaciado puede ser mezclado con cantidades variables de desde 1 hasta 50 por ciento en un peso de un compuesto aromático polivalente, tal como fenol o sus derivados de alcohol, aromáticos y otros, y los homólogos, cresoles, resorcinol, etc., y mezclas de ellos. También pueden emplearse con el furfural cantidades menores de otros aldehídos, como por ejemplo hasta 25 por ciento en formaldehído, acetaldehído o paraformaldehído, para la reacción con el fenol espaciado o con la combinación fenol espaciado-fenol. Desde luego, el empleo de fenol, u homólogos o derivados de fenol, y el uso de otros aldehídos, puede dar como resultado una rápida disminución de las superiores características de solubilidad, compatibilidad y flexibilidad de las resinas de fenol espaciado-furfural. El fenol puede emplearse como un extendedor de coste y como un promotor de curado para los fenoles espaciados.

Las nuevas resinas pueden prepararse por reacción catalizada por ácido o alcalí del fenol espaciado y el furfural. El catalizador alcalino puede ser un hidróxido, óxido, o carbonato de metal, alcali básico o alcalino-terreo, tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio,

30

38849



carbonato de potasio. Catalizadores orgánicos alcalinos adecuados incluyen aminas tales como aminas terciarias, poliaminas de alcoholeno y de polialcoholeno, como etilenodiamina y similares. Catalizadores ácidos adecuados incluyen ácidos orgánicos y minerales, como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, o ácido oxálico si se desean una reacción controlada y productos de colores más claros. Las resinas líquidas se preparan comúnmente haciendo reaccionar en masa el fenol espaciado y el furfural a una temperatura de desde aproximadamente 50°C. hasta 180°C., por ejemplo 80-130°C., en presencia del catalizador. Después se enfría la resina líquida y se cura en masa o en un alcohol o en una disolución alcohol-hidrocarburo, a temperaturas elevadas de aproximadamente 100 a 200°C o más. El curado en ausencia de un catalizador acelerante a 150°C requiere comúnmente de 30 segundos a 5 minutos, mientras que con un catalizador el tiempo de curado es de aproximadamente 15 segundos a 2 minutos. El curado puede ser acelerado por la adición de etilenodiamina, un compuesto suministrador de formaldehído, tal como paraformaldehído, hexametenotetramina, y similares, o mezclas de los mismos.

La preparación y propiedades de estas nuevas resinas y composiciones que contienen resina de la invención están descritas más específicamente en los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1

Una resina líquida soluble en alcohol de fenol espaciado-furfural fué preparada por la siguiente formulación:



Flexiphen 160 (1)	900 gramos	
Furfural	250 gramos
Hidróxido de sodio	7,5 gramos en 5 gramos
	de agua.	

5

(1) El Flexiphen 160 es una mezcla de polifenol de polimetileno (PM aproximadamente 315) producida por la Koppers Co., Inc. (ver Boletín P.D. 105) que tiene aproximadamente de 2 a 4 núcleos fenólicos separados por cadenas de polimetileno de aproximadamente 25 átomos de carbono. El Flexiphen 160 es un material viscoso soluble en benceno, cetonas y alcoholes, e insoluble en disoluciones cáusticas y agua y tiene las especificaciones siguientes:

10

15

Fenol libre, % en peso, máx.	1,0
Cloro, % en peso, máx.	2,0
Equivalente en fenol, gramos	350 ± 10

20

Los componentes fueron sometidos a reflujo a 95-100°C durante 30 minutos para producir una resina líquida curable por calor completamente y claramente soluble en isopropanol de 99%, y en mezclas de alcohol y disolventes aromáticos como benceno, tolueno y xileno. La disolución de resina en alcohol tenía las siguientes propiedades:

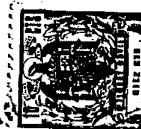
25

Contenido en sólido	87%
pH	8,1
Ensayo de choque a 150°C.	2 min. 5 seg.

30

Así, a diferencia de las resinas de fenol-formaldehído, las resinas líquidas de fenol espaciado-furfural son completamente miscibles con alcoholes, produciendo de este modo superiores disoluciones para barnices, recubrimiento e impregnación.

303849



Ejemplo II

Una nueva resina líquida de fenol espaciado-furfural fué preparada según la siguiente formulación:

	Flexiphen 160	205 gramos
5	Furfural	57 gramos

Estos componentes fueron calentados hasta 90°C, se añadieron 1,2 gramos de etilenodiamina, y la mezcla fué sometida a reflujo a 115-120°C durante 30 minutos. La resina fué enfriada hasta 40°C, y se añadieron 34 gramos de disolución al 50% de metil-formcel, para producir una disolución de resina que tenía las siguientes propiedades:

	Contenido en sólido	68 1/2 %
	pH	6,5
	Viscosidad	1000-1500 cps.

Por adición de 1 por ciento en peso de etilenodiamina, la resina curó hasta un producto blando flexible y similar al caucho de características termoestables, en 1 minutos y 40 segundos a 150°C. A la misma temperatura y con la adición de metil-formcel al 20%, la resina cura en 75 segundos aproximadamente.

Ejemplo III

Una resina de fenol espaciado (fenol modificado)-furfural(formaldehído modificado) de flexibilidad controlada, fué preparada calentando 675 gramos de Flexiphen 160 con 200 gramos de furfural hasta 70°C. Se añadieron diez gramos de etilenodiamina, y la resina fué sometida a reflujo durante 30 minutos a 95-100°C. La resina fué enfriada hasta 60°C., se añadieron 35 gramos de paraformaldehído, y se calentó la mezcla a 60-70°C durante 30 minutos. Después se añadieron 2000 gramos de furfural, se calentó la resina



5 durante 50 minutos a 95-100°C, se añadieron 3900 gramos de fenol, y se continuó la calefacción a la misma temperatura durante 15 minutos. La resina líquida tenía un contenido en sólido de aproximadamente 80-85%. La resina cura por calor en aproximadamente 4 minutos y 10 segundos. El curado puede ser acelerado por suministradores de formaldehído o por una diamina. La resina líquida era claramente soluble en isopropanol de 99%, y era compatible en todas proporciones con las resinas de los ejemplos 1 y 2.

10 Películas curadas de las resinas simples de fenol espaciado-furfural y de la resina modificada de fenol y formaldehído del ejemplo 3 mostraron distintos grados de flexibilidad. La resina simple de fenol espaciado-furfural era completamente flexible, mientras que las resinas modificadas mostraban flexibilidad reducida. Como se ha descrito, 15 las resinas líquidas de fenol espaciado-furfural son, sorprendentemente, solubles por completo en alcoholes, y al curar tienen excepcional flexibilidad.

Ejemplo IV

20 Una resina líquida simple de fenol espaciado-furfural de estos ejemplos, que era insoluble en agua, fué añadida a una emulsión comercial de 55 por ciento en peso de acetato de polivinilo. El producto resinoso directo de fenol espacial-furfural era plenamente compatible en todas 25 proporciones con el acetato de polivinilo. La resina líquida previa, insoluble en agua, de fenol espaciado-furfural se disolvió fácilmente en esta emulsión. Las películas coladas a partir de esta disolución eran películas resistentes, homogéneas, claras, transparentes, que indicaban la compatibilidad 30 de la resina líquida con ésteres polivinílicos de ácidos



de cadena corta. Estas películas mostraron excelentes características de flexibilidad y eran curables por calor para proveer una película termoplástica de características termoestables. Al curar por calor, estas películas mostraban excelente resistencia al calor y los disolventes. Así pues, las nuevas resinas, líquidas o sólidas, de fenol, espaciado-furfural de la invención pueden emplearse como plastificantes no volátiles en películas o composiciones termoplásticas, o como modificadores para mejorar la resistencia al calor y disolventes de termoplásticos.

Además, las resinas sólidas de fenol espaciado-furfural de la invención eran totalmente compatibles con policloruro de vinilo y copolímeros de policloruro de vinilo-poliacetato de vinilo para formar películas y composiciones sólidas y homogéneas. Así, pues, los homo y copolímeros de resinas vinílicas tales como poli(haluros de vinilo), y sus copolímeros con acetatos de vinilo, haluros de vinilideno, haluros de vinileno, y otros derivados etilénicamente no saturados o compuestos y polímeros que los contienen, pueden emplearse con resinas líquidas de fenol espaciado-furfural para producir nuevas composiciones curables por calor, tales como composiciones de plastisol con o sin los ésteres y compuestos plastificantes de alto punto de ebullición, como ftalatos de alcohol y similares.

Las nuevas resinas líquidas o sólidas de fenol espaciado-furfural de la invención, pueden ser empleadas provechosamente en cantidades desde 2 hasta 98 por ciento en peso con una amplia variedad de polímeros y compuestos plásticos termoestables y termoplásticos, que incluyen, pero no se limitan a: poli-ésteres vinílicos, como poliacetato de vinilo;



polímeros y copolímeros vinílicos; polímeros y copolímeros de estireno, como poliestireno; fenólicos como fenol-formaldehído; resinas de urea-formaldehído; poliésteres; poliuretanos; polialcohenos como polietileno, polipropileno y sus copolímeros; resinas epoxi; poliamidas, como Nylon; acrilatos, como poliacrilato y sus copolímeros; resinas de alcohólo; resinas celulósicas, como acetato de celulosa, acetato butirato de celulosa; resinas de furano, resinas de hidrocarburo naturales y sintéticas, como politerpenos, resinas de petróleo y polibutenos; fluorocarbonos; policarbonatos; siliconas; y elastómeros naturales y sintéticos como Neopreno, caucho de butilo, caucho de butilo halogenado, cauchos de nitrilo, como copolímeros de acrilonitrilo-butadieno, copolímeros de butadieno-estireno, copolímeros de etileno-propileno, y terpolímeros con dienos, como dicitlopentadieno, caucho natural, polibutadieno, y otros compuestos y polímeros termoplásticos y termoestables, y aceites secantes no saturados, lubricantes, asfalto, ceras, grasas y similares. La adición de cantidades modificantes de resinas de fenol espaciado-furfural a polímeros cristalinos mejora la resistencia al impacto a baja temperatura, mientras que la adición a polímeros termoplásticos mejora la resistencia al calor y los disolventes, y la adición a resinas termoestables realza sus propiedades de flexibilidad.

Las resinas y compuestos que contienen resina de la invención pueden ser mezcladas, además, con menores o mayores cantidades de pigmentos, plastificantes, lubricantes, estabilizadores, neutralizadores, jabones metálicos, cargas inertes fibrosas y en partícula, fibras de vidrio, asbesto, negro de humo, harina de madera, aserrin, tierra de



diatomeas, arcilla, óxidos metálicos, carbonatos, fibras
celulósicas, y similares.

Las nuevas resinas de la invención son útiles
en: la impregnación y saturación de fibras naturales o sin-
5 téticas, tejidas o no tejidas, y telas, tales como papel
celulósico, asbesto, corcho, láminas, y tejas, esteras de
fibra de vidrio, lona, telas de algodón, para conferir las
características deseadas de flexibilidad y para dar excelen-
tes propiedades de estampado en frío, como con estratifica-
10 dos de tipo eléctrico y otras estructuras estratificadas
formadas por calor y presión. Estos productos resinosos son
útiles en recubrimiento a partir de emulsión y disoluciones
orgánicas, para conferir propiedades de resistencia al calor
y los disolventes; como agentes ligantes para mobiliario,
15 madera contrachapada, tableros de composición o partícula,
forros de freno, muelas, discos de embrague, etc., que
tienen resistencia mejorada al impacto y al choque; como
barnices para recubrimiento, y como compuestos de moldeo
con o sin cargas inertes para proveer, al curar, resisten-
20 cia mejorada al impacto a baja temperatura, emparejada con
excelente resistencia al choque; como adhesivo para cordon-
cillo de neumáticos, etc.

Las resinas y composiciones de acuerdo con
la invención muestran alta adhesión a los metales. Así, por
25 ejemplo, la resina puede ser aplicada a hojas de metal, por
ejemplo hoja de aluminio, para dar un recubrimiento de resina
que se adhiere fuertemente a la hoja.

Las resinas y composiciones de acuerdo con
la invención son útiles en la fabricación de muelas abra-
30 sivas estratificadas flexibles. En esta aplicación, las



resinas de acuerdo con la invención, se usan con otros ma-
teriales, y por ejemplo las resinas de acuerdo con la in-
vención se mezclan con otras resinas, tales como elastómeros
como butadieno-estireno, resinas epoxi y polimetanos, y con
5 materiales abrasivos, y después de ello se estratifican y
curan en forma de muelas discoidales.

- N O T A -

10 Los puntos de invención propia y nueva que
se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa-
tente de Invención en España, por VEINTE años, son los si-
guientes:

15 1.- Un método de preparar un producto de
reacción resinoso termoendurecible y soluble, cuyo método
comprende hacer reaccionar un compuesto de polifenol espa-
ciado por polialcoholeno que tiene grupos polialcoholenos
de cadena larga con un éter cíclico conjugado, etilénica-
mente no saturado, sustituido por aldehído.

20 2. Un método de acuerdo con el punto 1 en el
que el aldehído es furfural.

3. Un método de acuerdo con los puntos 1 ó
2, en el que el polifenol espaciado es un polifenol de
polimetileno.

25 4. Un método de acuerdo con cualquiera de
los puntos precedentes en el que la reacción molar del
furfural al polifenol espaciado es de aproximadamente 0,1 a
2,0.

30 5. Un método de acuerdo con cualquiera de
los puntos precedentes en el que la mezcla de reacción resi-



nosa es hecha reaccionar con un compuesto aromático hidroxila-
do.

5 6. Un método de acuerdo con cualquiera de
los puntos precedentes en el que la mezcla de reacción resi-
nosa es hecha reaccionar con un compuesto capaz de producir
aldehído libre bajo las condiciones de reacción.

10 7. Un método de preparar un producto de
reacción resinoso termoendurecible y soluble en alcohol que
comprende hacer reaccionar un polifenol espaciado por polime-
tileno, teniendo los grupos polimetilenos al menos 10 átomos
de carbono y de 2 a 6 grupos fenol por molécula, con fur-
fural bajo condiciones alcalina a una temperatura entre apro-
ximadamente 50 y 180°C, siendo la relación del furfural al
fenol espaciado de aproximadamente 0,1 a 2,0.

15 8. Un método de preparar un producto de
reacción resinoso termoendurecible y soluble.

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

20 Esta Memoria consta de quince hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

11 NOV 1954

Alfredo de Lizaso
Pd. Fozar

303849

f.b.

M. de