

312900
P. 29.171

El/ma
(Pate. francesa nº 1.124.619)

28 MAY. 1965

28 MAY.



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

PATENTE D E INTRODUCCION

formulada el 13 de Mayo de 1.965, con el N2. 312.900

e n

E S P A N A

por DIEZ años

a nombre de INDUSTRIAS QUIMICAS DEL URUMEA, S.A., entidad -
española, establecida en Carretera Hernani-Goizueta, Herna-
ni, Guipúzcoa, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA FORMAR UNA RESINA TERMOPLASTICA NOR-
MALMENTE LIQUIDA".-

La presente invención se refiere a la producción de -
resinas fenol-aldehídicas de un carácter nuevo.

La invención se refiere particularmente a la produc-
ción de una composición de resina fenol-aldehídica, de un -
5 carácter estable, que se encuentra en estado líquido y que
queda en éste estado en las condiciones atmosféricas norma-
les, que es sensiblemente insoluble o ligeramente soluble -
en el agua y que es normalmente fusible o termoplástica de
forma permanente. La presente invención tiene por objeto --



una resina fenólica líquida, estable a la conservación que es apropiada para la utilización como producto de revestimiento y que, cuando se la seca quitando el agua y todo -- producto volátil que contiene, se condensa y se transforma
5 en una materia sólida que presenta un punto deseable bajo de fusión. Bajo esta referencia debe distinguirse la resina conforme a la presente invención de otras resinas conocidas que presentan propiedades de fusibilidad permanente -- que son inicialmente y normalmente sólidas, pero que exigen disolventes orgánicos tales como el alcohol o las acetonas para adquirir estado líquido. No solamente la utilización de disolventes de éste género es peligroso y costoso, si no que las resinas así disueltas dan productos revestidos presentando propiedades físicas y de manejo medio-
10 cres, como por ejemplo características de mala fluidez --- cuando se les calienta y débil resistencia a la tracción - después de la solidificación.

La invención tiene además por objeto un producto --- constituido por una resina fenólica líquida termoplástica, producto que se puede combinar, en condiciones controlables, con un agente de conversión tal como el hexametileno para darles antes de nada un estado virtualmente infusible o termoendurecible en la forma de un sólido teniendo un -- punto de fusión o de reblandecimiento un poco más elevado,
25 pero aún relativamente bajo, a un grado controlable, y después un estado enteramente infusible o endurecido por el calor.

La composición resinosa líquida conforme a la presente invención es particularmente apropiada para el revestimiento de ciertos materiales y para recubrir las partícu-
30

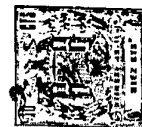
312900



las individuales de un revestimiento no pegadizo, seco y estable, en medio del cual se puede provocar, por un calentamiento ulterior que ocasionan la fusión y el reblandecimiento del revestimiento, la unión de las partículas en --
5 forma de una masa unitaria y resistente, con una presión débil o nula; cuando la dosificación no es necesaria o deseada y cuando las partículas presentan reducidas dimensiones, como las que constituyen la arena. La resina líquida conforme a la presente invención se presta particularmente al
10 revestimiento de las partículas distintas de una materia en combinación con el hexametenotetramina añadido y con la ayuda del calor, para quitar de la resina las materias volátiles a temperatura baja, para transformarla en un producto normalmente sólido y para elevar su punto de fusión
15 a un nivel limitado en consecuencia de la reacción parcial con el hexametenotetramina. Este tratamiento dá partículas que son revestidas individualmente de una resina virtualmente termoendurecible y estable a la conservación, resina que se presta a la utilización en el moldeo en cáscara.
20 Después del paro que se impone a la conservación de la resina, de su bajo punto de fusión y las buenas propiedades de fluidez después de otra aplicación ulterior del calor, las partículas así recubiertas pueden ser tratadas rápidamente juntas y bajo una presión mínima o nula para obtener
25 la forma deseada y la resina enteramente tratada para ser reducida al estado infusible para dar cáscaras de moldeo de una calidad superior.

En general, la resina conforme a la presente invención, es del tipo de resinas de fenol-formaldehido catalizado por un ácido, en las cuales el fenol se encuentra con
30

312900



exceso molecular. Esta resina se caracteriza particularmente por la reacción de aproximadamente 0,5 a 0,725 moles al máximo de formaldehído por 1 mol de fenol, así como por la utilización de un ácido, tal como el ácido clorhídrico, como catalizador, en una cantidad aproximada de 0,20% a 0,8% en peso con relación al fenol, todas estas características teniendo por objeto asegurar la producción de una resina normalmente líquida, que se distinga de un producto normalmente sólido, presentando un carácter permanente fusible o termoplástico. Cuando se utilizan otros ácidos más débiles como el ácido sulfúrico o el ácido oxálico, es necesario utilizar una proporción más fuerte con relación al peso del fenol. El producto de reacción constituido por la resina líquida puede contener hasta el 10% aproximado de agua, al mismo tiempo que fenol que no haya reaccionado, una cantidad inferior de formaldehído que no haya reaccionado y una resina de peso molecular relativamente más débil. Se lava después este producto de reacción, después se deshidrata en condiciones controlables hasta un punto en que su contenido en materias resinosas sólidas está comprendido entre unos 70% y 80%.

Se va a describir ahora a título no limitativo, un ejemplo de puesta en marcha del procedimiento permitiendo obtener la composición resinosa conforme a la presente invención.

Se introduce por bombeo 1.000 partes en peso de fenol en estado caliente y licuado y 600 partes en peso de formol (a 37% de formaldehído), lo que constituye una reacción de 0,70 moles de formaldehído por 1 mol de fenol, en una marmita con doble envoltura provista de un agitador.

312900



Se pone en marcha el agitador y se pasa por la doble envoltura agua fría hasta que los reactivos se enfríen a 35°C.- Se para la llegada del agua fría y se añade a los reactivos contenidos en la marmita 14 partes en peso de ácido --
5 clorhídrico a 20° Bé. De este hecho, se consigue inmediatamente una reacción exotérmica y se deja elevar la temperatura a razón de 1/2°C por minuto hasta que llegue a la temperatura de 50°C, el reglaje de esta temperatura estando --
asegurado por el paso del agua fría en la doble envoltura.

10 Se deja continuar la reacción durante una hora a 50°C, momento en el que su carácter exotérmico comienza a disminuir. Entonces se deja elevar la temperatura a 60°C, a la cadencia de 1°C por minuto, gracias al calor que desarrolla la reacción. Después se la deja todavía a 60° durante
15 2 horas a dos horas y media. Después de una hora y media a 60°C, la reacción exotérmica ha terminado sensiblemente, se deja de hacer pasar agua fría y se hace pasar --
vapor de agua para mantener la temperatura de la reacción a 60°C.

20 Al fin del lapso de tiempo de dos horas y media a --
60°C, se para el calentamiento y se neutraliza la mezcla resinosa hasta un pH de 6,0 a 7,00 añadiendo 9,5 partes en peso de sosa cáustica al 30%. Para romper la emulsión que se forma de agua con la resina se añade una parte en peso
25 de trietanolamina. En vez de este producto se puede también utilizar otros agentes bien conocidos que rompan la emulsión. Se separa una capa resinosa aceitosa de la capa acuosa, se elimina esta última, en el caso presente, con --
la ayuda de una bomba aspiradora a vapor, pudiendo así utilizar un dispositivo de decantación u otros dispositivos --
30

312900



de separación.

Se lava entonces la capa resinosa restante para asegurar la eliminación completa de la sal formada añadiendo 200 partes de agua caliente y haciendo girar rápidamente -
5 al agitador durante quince minutos. Se para entonces el -- agitador, se deja la resina lavada decantarse y se elimina la capa acuosa. Se deshidrata después la capa de resina fi quida en vacío de 71 a 76 cm. a 40-50^o C para obtener un -
10 producto conteniendo 78% de materias sólidas, dejando aproximadamente 5% de agua disuelta en este producto. En este estado, la resina presenta a 25^oC, una viscosidad de 57.000 centipoises, es estable a la conservación y está dispuesta para ser utilizada.

En una variante, se puede suprimir la neutralización
15 por medio de la sosa cáustica utilizada en el ejemplo precedente y realizar la neutralización por un lavado. tam- bién, se puede reducir la cantidad de catalizador ácido de aproximadamente la mitad y ejecutar la reacción hasta una temperatura de 85^oC en un lapso de tiempo total de aproximadamente cinco horas. Cuando se mezcla esta resina con un
20 producto tal como la arena caliente y que se calienta sin añadir nada, por ejemplo a una temperatura de aproximadamente 100^oC, durante unos 10 minutos, para quitar las materias volátiles que contiene, se obtiene una resina termo-
25 plástica sólida en el que el punto de fusión está comprendido entre 60 y 65^o C. Un calentamiento a una temperatura más elevada, por ejemplo a 150^o C o durante un lapso de -- tiempo más largo, provoca la eliminación de una más grande cantidad de materias volátiles y sube, por este hecho, el
30 punto de fusión del producto sólido hasta por ejemplo 65--

312900



-702 G.

Es bien evidente, sin embargo, que una ventaja de la materia resinosa, conforme a la presente invención, reside en su carácter líquido y en sus propiedades físicas, como se acaba de describir las, cuando se encuentra en estado líquido así obtenido, y no en el estado sólido al que se le puede convertir ulteriormente o a todo estado líquido al que se le puede reconvertir y en particular cuando se la quiere utilizar para el revestimiento de un producto particular como la arena tal y como se ha indicado arriba.

N O T A

Los puntos de invención, no propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

12. - Un procedimiento para formar una resina termoplástica normalmente líquida, procedimiento caracterizado porque se hace reaccionar el fenol y el formaldehído en presencia de un catalizador ácido en la proporción de un mol de fenol por 0,5 a 0,725 moles de formaldehído, hasta que una capa de resina líquida se separa de una capa acuosa del producto de reacción, se separa y se lava la capa resinosa, después se deshidrata ésta hasta que contenga aproximadamente 70% a 80% en peso de materias sólidas, reteniendo en esta capa el contenido en producto volátil no acuoso.

22. - Un procedimiento según el punto 1, caracterizado por que se ejecuta la reacción precitada a temperatu-

372900



ras que se elevan a una cadencia regulada de 35^oC a 60-85
2^oC durante un lapso de tiempo de cuatro a cinco horas.

3^o. - Un procedimiento para formar una resina termo-
plástica normalmente líquida.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antece-
de y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de ocho hojas escritas a máqui-
na por una sola de sus caras.

Madrid,

28 MAY. 1965
P.A.

Alberto de Ezcurra
Por E. A. *[Signature]*

MCR/ *[Signature]*