

326646

PATENTE DE INVENCION

=====
"PHENOLIC RESINS".
=====

326646

Memoria Descriptiva

sobre

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE
UNA RESINA FENOLICA".



Solicitante: BAKELITE XYLONITE LIMITED, entidad inglesa,
residente en: 27 Blandford Street, LONDRES, W.1.,
Inglaterra.

Este invento se refiere a resinas fenólicas
y a un procedimiento para su preparación, y en espe-
cial, a resinas flexibles adecuadas para los fines de
moldeo, trabazón y revestimiento, o para su incorpora-
5. ción en barnices laminados, especialmente en la obten



ción de laminados tipo eléctrico.

- De acuerdo con este invento, se proporciona un procedimiento, para la preparación de una resina fenólica, que comprende (a) el formar un producto condensable mediante la reacción de un aceite secante, en presencia de un fenol, con un producto de adición de un fenol y un terpeno, y luego (b) el formar la resina fenólica haciendo reaccionar uno o más aldehidos con el producto condensable de la etapa (a). Este invento incluye también las resinas fenólicas cuando se preparan por el procedimiento del mismo.
- 5.
- 10.

- Los fenoles susceptibles de empleo al preparar el producto de adición (terpeno fenol) son los fenoles comúnmente empleados en la preparación de resinas fenólicas e incluyen fenoles tales como el hidroxibenceno y sus homólogos, por ejemplo, cresol, xilenoles, butil-fenoles y similares, o mezclas de 2 o más de estos fenoles. Con preferencia la posición para en los grupos hidroxilo fenólicos, y por lo menos una posición orto, están libres de grupos substituyentes. El fenol preferido es el hidroxibenceno.
- 15.
- 20.

- La denominación "aceite secante", tal como se emplea en esta Memoria, incluye aceites semi-secantes además de los aceites secantes convencionales, tales como aceite de tung o aceite de ricino deshidratado. Pueden usarse mezclas de aceites secantes, pero se prefiere utilizar el aceite de tung como componente único del aceite secante. La denominación "terpeno" tal como se utiliza en esta Memoria, incluye:
- 25.

30. (1) Los terpenos en el sentido restringido de la

326646

- 3 -

12 MAR 1951



palabra, o sea (hidrocarburos terpénicos) y los compuestos libres de oxígeno o que lo contengan, saturados o insaturados inmediatamente derivados de aquéllos, tales como:

5. (a) los hidrocarburos de la fórmula general $C_{10}H_{16}$ tales como limoneno, pineno y canfeno, monteno; mentano, canfano y carano;
- (b) los hidroxicompuestos y derivados sencillos de los mismos, tales como metol, terpina, terpineol y borneol;
10. (c) otros compuestos que contienen oxígeno y, más especialmente, compuestos carbonílicos; cineol; metona, pulegona, carvona, etc.
- (2) Los sesquiterpenos y compuestos saturados e insaturados exentos de oxígeno o que lo contienen, inmediatamente derivados de aquellos, tales como cedreno, cadineno, cedrol y santalol.
15. (3) Los di- y politerpenos y sus derivados que contienen oxígeno, por ejemplo ácido abiético, alcohol coniferílico y amirinas.
20. (4) Los compuestos acíclicos fácilmente derivados, o que puedan convertirse sin dificultad en compuestos pertenecientes a las clases antes citadas en los párrafos (1) a (3) incluyendo (a) los llamados "terpenógenos" o "terpenos olefínicos" y simples derivados de los mismos, que contengan oxígeno, por ejemplo, isopreno, geraniol, linalool, hidrato de terpina, y citral; (b) los compuestos derivados de sustancias de las clases antes citadas, y especialmente las mencionadas en los párrafos (2) y (3).
- 25.
- 30.



- Existen muchos materiales fácilmente asequibles, que contienen un porcentaje elevado de los terpenos, tales como los antes mencionados. En especial, pueden citarse los aceites de trementina derivados de bálsamos naturales o de las manufacturas de celulosa; de pentenos, aceite de coníferas, aceite de pino, aceite de comino (aceite de semilla de "caraway") aceite de alcanfor, aceite de "lemon grass", aceite de bergamota, resina de goma o resina de madera y ésteres de la misma, otras resinas blandas naturales, más o menos neutras, y distintos productos de descomposición (despolimerización) de caucho, aceites resinas, aceites de copal, y resina líquida. Pueden también usarse mezclas de terpenos.
5. Los aldehídos de uso posible en la aplicación de este invento, incluyen aldehídos alifáticos saturados e insaturados, tales como acetaldehído (paraldehído) y acroleinas, aldehídos aromáticos, tales como benzaldehído y aldehídos heterocíclicos, tales como furfuraldehído. El aldehído preferido es el formaldehído, que con preferencia se emplea en forma de solución al 37% en agua (formalina), y la reacción se describirá especialmente con referencia al formaldehído. Sin embargo, debe tenerse presente que pueden usarse proporciones equivalentes de otros aldehídos, solos o junto con formaldehído o un donador de formaldehído, tal como hexametenotetramina.
10. Las resinas a que este invento se refiere son termoestables o potencialmente termoestables y, con preferencia, las proporciones ponderales relativas
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



12

326646 - 5 -

- de los reactivos, son: 100 partes de fenol, 10 a 100 partes de terpeno, 8 a 140 partes de aceite secante y 16 a 60 partes de formaldehído. Cuando la resina ha de usarse como resina s331ida, las proporciones relativas preferidas de los reactivos, en peso, son 100 partes de fenol, 10 a 100 partes de terpeno, 10 a 40 partes de aceite secante y 16 a 43 partes de formaldehído. Cuando la resina ha de utilizarse como barniz, las proporciones ponderales relativas son 100 partes de fenol, 10 a 100 partes de terpenos, 40 a 100 partes de aceite secante y 24 a 43 partes de formaldehído. Las resinas obtenidas utilizando un donador de formaldehído adem331s de un aldehído, no son completamente adecuadas para el uso en las composiciones de revestimiento, ya que la evoluci3313n de gas tiende a producir ampollas o sopladuras.

En general, un aumento en la concentraci3313n de aceite secante, da por resultado una resina m3311s flexible.

- El procedimiento a que este invento se refiere, puede aplicarse haciendo reaccionar el terpeno con un exceso del fenol, y reaccionando luego el aceite secante, y finalmente el formaldehído, o utilizando un fenol terp3313nico previamente preparado que luego se hace reaccionar con m3311s fenol y el aceite secante.

- Cuando no se emplea un fenol terp3313nico previamente preparado, la primera fase de la preparaci3313n de las resinas de este invento, es la reacci3313n terpeno/fenol, que constituye una reacci3313n bien conocida que se realiza en presencia de catalizadores Friedel Craft



12 MAY. 1968

- (tales como BF_3), catalizadores ácidos enérgicos, tales como ácido sulfúrico concentrado, o mediante un derivado halógeno del terpeno y ulterior reacción con el fenol, en presencia de un catalizador tipo Friedel Craft. El catalizador preferido es el fenol ácido sulfónico.
- 5.

- La reacción entre el fenol/mezcla de fenol terpénico y el aceite secante, se realiza a una temperatura superior a 90°C y, con preferencia, entre 120°C y 160°C , en presencia de un catalizador Friedel Craft (tal como BF_3) o un ácido enérgico, tal como el ácido fenolsulfónico. Cuando no se usa un fenol terpénico previamente preparado, se prefiere emplear el catalizador residual de la reacción terpeno/fenol. Se prefiere también que la reacción fenol/terpeno aceite secante se realice en una atmósfera inerte, tal como de nitrógeno o CO_2 , a la presión atmosférica.
- 10.
- 15.

- Cuando se emplea un fenol terpénico previamente preparado, la proporción de fenol terpénico en cuanto a fenol, ha de ajustarse para ser equivalente a las proporciones preferidas antes indicadas, y cuando la proporción relativa de aceite secante excede de 50 partes por 100 partes del fenol, es conveniente añadirlo en dos partidas para impedir la gelación prematura de la resina.
- 20.
- 25.

- La reacción del condensado fenol/terpeno/aceite secante con formaldehído, puede catalizarse por catalizadores fenol-formaldehído conocidos, con preferencia no de naturaleza alcalina. El catalizador preferido es el acetato de cinc.
- 30.



A continuación figura una descripción , por vía de ejemplo, de los procedimientos y resinas de este invento.

EJEMPLO I -

5. Este ejemplo aclara la preparación de una resina para usarse como barniz, y describe también la preparación y el empleo de dicho barniz. Se usaron los componentes siguientes:

	Fenol	180 g.
10.	Dipenteno	70 g.
	Acido fenol sulfónico	0.48 ml.
	Aceite de tung	127 g.
	Formalina 37%	225 g.
	Acetato de zinc	9 g.
15.	Metanol	167 g.
	Tolueno	166 g.

20. El ácido fenol sulfónico se añadió al fenol fundido, y la mezcla se calentó a 85°C. El dipenteno se introduce durante un período de 1 hora a una temperatura de 85 a 88°C. La mezcla se calentó a 100°C y se conservó a esta temperatura durante 1 hora. Se añadió el aceite de tung y la mezcla se calentó a 160° en una atmósfera inerte mantenida a 160°C durante 30 minutos, y luego se enfrió. La formalina y el acetato de cinc se introdujeron a continuación; la mezcla se sometió a reflujo durante 45 minutos y luego se destiló en vacío hasta que la temperatura alcanzó los 100°C, a una presión de 100 mm de mercurio. A continuación se añadió el metanol mezclado con el tolueno, para proporcionar un barniz claro de una viscosidad de 45 centis-

25.

30.



tokes a 25°C, y adecuada para impregnar papel para laminados o para revestir planchas de estaño.

5. Se revistió una plancha de estaño con el barniz de fenol/terpénico fenol/aceite de tung-formaldehído, preparado como se acaba de indicar. Podía plegarse enérgicamente en dos direcciones perpendiculares, sin resquebrajar ni deteriorar en modo alguno el revestimiento.

10. Un laminado obtenido partiendo del barniz permitía la obtención de troquelados a la temperatura ambiente, sin, virtualmente, defectos superficiales. Los troquelados recibían un grado de punzonado de 95% (de acuerdo con la norma D 617-44 de la Sociedad Americana de Ensayo de Materiales) mientras que los laminados obtenidos de un barniz corriente para el troquelado en frío que contenían un plastificador añadido, tenían un grado de punzonado del 75%.
- 15.

EJEMPLO II -

20. Este ejemplo aclara la preparación de una resina sólida adecuada para utilizarse como polvo de revestimiento. Se usaron los componentes siguientes:

	Fenol	504 g.
	α -pineno	192 g.
	Acido fenol sulfónico	2.7 ml.
25.	Aceite de tung	60 g.
	Formalina 37%	756 g.
	Acetato de zinc	21.6 g.

30. El ácido fenol sulfónico se añadió al fenol fundido, y la mezcla se calentó a 85°C. Durante un período superior a 60 minutos, se introdujo el α -pineno

326646 - 9 -

12 MAY. 19



5. a 85-88°C, en una atmósfera inerte. La mezcla se calentó a 100°C y se conservó a esta temperatura durante 1 hora. Se añadió el aceite de tung y la mezcla se calentó a 160°C en una atmósfera inerte, manteniéndose a esta temperatura durante 30 minutos. La mezcla se enfrió a continuación, se añadieron la formalina y el acetato de cinc, la mezcla se sometió a reflujo durante 3 horas y luego se deshidrató sometida a un vacío de 660 mm hasta que la temperatura llegó a 120°C.
10. Esta temperatura se conservó hasta que la resina constituyó un sólido triturable en frío.

De esta resina se preparó un polvo fenólico para revestimiento, de acuerdo con la siguiente formulación:

- | | | | |
|-----|--------------------------|------|----------------|
| 15. | Resina molida | 100 | partes en peso |
| | Butiral polivinílico | 3 | partes en peso |
| | Caolin | 25 | partes en peso |
| | Bentona 27 | 0.75 | partes en peso |
| | Pigmento óxido de hierro | 5 | partes en peso |
| 20. | Oxido de zinc | 1 | parte en peso |

- Los materiales se mezclaron en un mezclador de polvos, y la mezcla se amasó en partidas en rodillos calentados, de velocidades distintas, durante 3 a 5 minutos a 65°C. El material en forma de láminas se enfrió y molió para proporcionar 2 partes:
- 25.

- (a) Todo él pasaba el tamiz de 60 mallas Norma Británica criba de ensayo 410
- (b) Todo él pasaba el tamiz de 200 mallas Norma Británica criba de ensayo 410.

30. Los polvos (a) y (b) circulaban ambos libre-

12 MAY 1954



mente y eran adecuados para los fines de revestimiento.

5. El polvo (a) podía fluidizarse en un lecho convencional de fluidización, y los artículos previamente calentados a 150° y sumergidos en el polvo, quedaban revestidos de una capa fenólica adherente, susceptible de curarse por caldeo a 150°C durante 1 hora.

10. El polvo (b) se comprobó que era adecuado para usarse en la aplicación de revestimientos fenólicos por distribución o depósito de polvo electrostático sobre superficies frías, templadas o calientes. Las películas se curaban calentándose durante 1 hora a 150°C.

15. Una plancha de metal revestida por el método de capa o lecho fluidizada, con una composición sobre la base de la fórmula anterior podía golpearse enérgicamente con un objeto duro y afilado, sin deterioro ni separación de la capa.

20. Un revestimiento superficial sobre la base de un resol fenólico convencional y aplicado a una plancha análoga de metal, por el mismo procedimiento, era extremadamente quebradiza y se desconchaba al más ligero choque.

25. Los dos ejemplos anteriores demuestran la buena flexibilidad de las resinas de este invento en ausencia de un plastificador añadido.

EJEMPLO III -

30. Este ejemplo aclara el empleo de un fenol distinto del hidroxibenceno. El material empleado era una fracción cresol comercialmente asequible, que

326646

- 11 -



contenía el 40% en peso de metacresol.

Cresol (como antes se describe)	600 g.
Dipenteno	120 g.
Acido fenol sulfónico	1.785 ml.
5. Aceite de tung	540 g.
Formalina 37%	642 g.
Acetato de cinc	12.6 g.
Metanol	780 g.
Tolueno	120 g.

10. El ácido fenol sulfónico se agregó al cresol y la mezcla se calentó a 85°C. El dipenteno se introdujo en un período de 15 minutos, la mezcla se calentó a 100°C y se conservó a esta temperatura durante 1 hora. A continuación se hizo reaccionar el
15. aceite de tung en 2 partes iguales, cada una de ellas reaccionó durante 30 minutos a 150°C en una atmósfera inerte. El producto se enfrió y se añadieron la formalina y el acetato de cinc. La mezcla se calentó y sometió a reflujo a la temperatura atmosférica, durante
20. 45 minutos, y a continuación se extrajo el agua por destilación en vacío hasta que la temperatura de la resina alcanzó los 104°C a una presión de 80 mm de mercurio. El metanol mezclado con el tolueno, se añadió para proporcionar un barniz claro de una viscosidad de
25. 34 centistokes a 25°C, adecuada para impregnar papel para laminados.

Un laminado producido partiendo de este barniz no tiene prácticamente burbujas o defectos superficiales, puede punzonarse fácilmente a la temperatura ambiente y tiene un grado de punzonado de 95% (norma

30.



D617-44 de la A.S.T.M.).

EJEMPLO IV -

5. Este ejemplo aclara la preparación de una resina sólida sobre la base de aceite de linaza, adecuada para el empleo como polvo de revestimiento.

10. Se repitió el Ejemplo 2, excepto que se utilizó aceite de linaza en lugar de aceite de tung. El aceite de linaza se hizo reaccionar del mismo modo que el aceite de tung, excepto que la temperatura se conservó a 160°C durante 1 hora. El producto se incluyó en una composición para revestimientos y se molió como en el Ejemplo 2 y luego se utilizó en una capa fluidizada y se empleó en técnicas de revestimiento electrostáticas.

15. EJEMPLO V -

20. Este ejemplo aclara la preparación de un barniz adecuado para fines de revestimiento. El barniz se funda en una mezcla refinada comercialmente asequible de polímeros bajos de hidrocarburos terpénicos constituidos casi por completo por diterpenos de la fórmula, $C_{20}H_{32}$.

- | | | |
|-----|-----------------------|----------|
| 25. | Fenol | 224 g. |
| | Mezcla de diterpeno | 85 g. |
| | Acido fenol sulfónico | 0.6 mls. |
| | Aceite de tung | 62 g. |
| | Formalina 37% | 202 g. |
| | Acetato de zinc | 5.6 g. |
| | Metanol | 100 g. |
| | Tolueno | 100 g. |



- El ácido fenol sulfónico se añadió al fenol fundido y calentado a 85°C. El diterpeno se introdujo durante un período de 1 hora, manteniendo la temperatura a 85-88°C. La mezcla se calentó a 100°C y se conservó a esta temperatura durante 90 minutos. El aceite de tung se añadió y se calentó a 150°C durante 30 minutos, en una atmósfera inerte. El producto se enfrió y se añadieron la formalina y el acetato de cinc. La mezcla se calentó y sometió a reflujo a la presión atmosférica, durante 1 hora, y luego se extrajo el agua por destilación en vacío, hasta que la temperatura de la resina alcanzó los 100°C a una presión de 90 mm de mercurio. La resina se conservó a esta temperatura durante 40 minutos antes de añadir el metanol y el tolueno. El barniz resultante era de color pálido y transparente y podía usarse para revestir planchas metálicas para proporcionar un revestimiento transparente y flexible con buena adherencia al metal. Podía plegarse enérgicamente en dos direcciones perpendiculares sin resquebrajarse ni deteriorar el revestimiento en modo alguno.

EJEMPLO VI -

Este ejemplo aclara el empleo de paraldehido, para preparar una resina:

25.	Fenol	200 g.
	Dipenteno	40 g.
	Aceite de tung	60 g.
	Acido fenol sulfónico	2.54 mls.
	Paraldehido	70 g.

30. El fenol, el dipenteno y el aceite de tung,



12 MAY 1950

- se hicieron reaccionar utilizando 0,54 cc del ácido fenol sulfónico, del modo descrito en el Ejemplo 1. Los restantes 2 cc de ácido fenol sulfónico se añadieron a continuación y la temperatura se ajustó a
5. 85°C. El paraldehído se introdujo lentamente durante un período de 1 hora, dejando que la temperatura ascendiera a 90°C. El agua formada en la reacción, y todo material no reaccionado, se eliminó por destilación en vacío, hasta que la temperatura ascendiera a
10. 100°C a 60 mm de mercurio de presión. La resina se vertió en estas condiciones en una bandeja para el enfriamiento. El producto terminado era una resina sólida de color castaño oscuro, que no pudo curarse por completo mediante la aplicación de calor solamente. Una muestra de la resina molida junto con 10% de
15. su peso de hexametileno triamina, se curó rápidamente al calentarse a 150°C. La resina curada era bastante flexible una vez fría. Esta resina se comprobó que era adecuada para la preparación de fibras apelmazadas tra-
20. badas con resina, y como material de moldeo, utilizando una técnica de moldeo convencional para resinas fenólicas.

EJEMPLO VII -

- Este ejemplo aclara el empleo de los barnices resinosos de este invento, en la preparación de articu-
25. los chapados de cobre, adecuado para el empleo en la preparación de circuitos impresos o estampados.

- Se impregnó previamente, hasta un contenido de 14% de resina, un papel tipo eléctrico de 10 milésimas de borra de algodón, con una resina líquida de
- 30.

12 MAY.



fenolformaldehído de bajo peso molecular, asequible en el comercio, y a continuación se impregnó dicho papel, hasta un contenido total de 53% de resina, con el barniz del Ejemplo 1. El disolvente se eliminó por secado en una estufa.

5. Luego se preparó un laminado con seis hojas del material de borra de algodón impregnado con resina, cubierto con una lámina de pan de cobre revestida, en la cara interior, con un adhesivo de resina fenólica de butiral polivinílico susceptible de activarse por medio del calor. El conjunto se curó entre placas de acero inoxidable de una prensa de compresión, durante 50 minutos a 170° y sometido a una presión de 119 kg/cm², para formar un laminado de 1,59 mm de espesor. El laminado, chapado de cobre, se comprobó que tenía las propiedades siguientes:
- | | | |
|-----|--|-----------------------|
| | - absorción de agua (B.S.2076,1954) | 10 |
| | - factor "Powder" a 10 ⁶ ciclos/segundo (tg δ), (BS 2782) | 0,03 |
| 10. | - resistencia a la descarga eléctrica v/mil, (BS 2572) | 445 |
| 15. | - resistencia de aislamiento (mg. ohmios), (BS 2782) | 2,5 x 10 ⁶ |
| | - resistividad a 10 ⁶ cps (BS 2782) | 4,2 |
| 20. | - resistencia térmica por soldadura (°C), (BS 3888) | 250 |
| 25. | - resistencia al arranque (libras/pie/pulgada) | 8,0 |
| | - "clasificación punzonado" (A.S.T.M. D617-44) | 95 |
| 30. | - resistencia al disolvente después de 5 minutos de exposición al vapor de tricloroetileno | buena |



Las propiedades de punzonado en frío y la elevada resistencia al vapor de tricloroetileno, hacen al material laminado, especialmente adecuado para la fabricación de circuitos impresos o estampados.

5. A causa de las útiles propiedades acusadas por laminados tales como los preparados por el método descrito en el Ejemplo 7, se comprenderá que este invento incluye también un procedimiento para la preparación de un laminado de superficie metálica, adecuado para utilizarse en la preparación de circuitos impresos o estampados, procedimiento que comprende el impregnar papel con una solución de una resina, de acuerdo con este invento, el preparar un conjunto que contenga una serie de hojas superpuestas del papel impregnado, y una capa superficial de metal en forma de pan, y el consolidar el conjunto mediante calor y presión. Con preferencia, las hojas se impregnan previamente con una resina de fenol-formaldehído de bajo peso molecular. Este invento incluye también laminados adecuados para usarse en la preparación de circuitos impresos cuando se preparan por los procedimientos últimamente citados.
- 10.
- 15.
- 20.

- NOTA -

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en
- 30.



- Inglaterra, con fecha 13 de Mayo de 1965, bajo el Nº 20309/65, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA RESINA FENOLICA"; caracterizándose por lo siguiente:
5. 1ª.- Procedimiento para la preparación de una resina fenólica, caracterizado porque se forma un producto condensable, haciendo reaccionar un aceite secante, en presencia de un fenol, con un producto de adición de un fenol y un terpeno, y luego formar la resina fenólica haciendo reaccionar uno o más aldehidos con el producto condensable de la primera etapa.
 10. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en la primera etapa se cataliza con ácido fenol sulfónico.
 15. 3ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado porque en la segunda etapa se cataliza con acetato de cinc.
 20. 4ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como aldehido se emplea formaldehido y los reactivos en proporciones relativas en peso de 100 partes de fenol, 10 a 100 partes de terpeno, 8 a 140 partes de aceite secante, y 16 a 60 partes de formaldehido; incluyendo las partes mencionadas de fenol y terpeno
 25. las cantidades empleadas en la preparación del producto
 - 30.

326646¹⁸ -



de adición.

5ª.- "Procedimiento para la preparación de una resina fenólica"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de dieciocho hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

BAKELITE NYLONITE LIMITED,

GOMEZ ACEBO Y MODEY

p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz