

PATENTE DE INVENCIÓN

MB/2333



329922

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de fabricación de una composición
resinosa fenólica de curado rápido"

Solicitante: LEICESTER, LOVELL & CO. LIMITED, entidad británica,
residente en North Baddesley, Southampton,
Hampshire, Inglaterra.

Esta invención se relaciona con mejoras en,
o relacionadas con la fabricación de composiciones de
resinas fenólicas y está dirigida particularmente a la
producción de composiciones resinosas dotadas de unas
5. rápidas características de curado, a partir de produc-

tos de reacción de fenol y formaldehído. = 5



- Es sabido ya que la velocidad de endurecimiento de resinas fenólicas, por ejemplo con hexametileno-tetramina, depende en gran parte de su estructura, así se
5. ha demostrado (Bender, H.L., Modern Plastics, marzo de 1954, páginas 115, 116, 118, 200 y patente estadounidense nº 2.475.587) que los compuestos enlazados a través de las posiciones orto en los anillos fenólicos poseen una reactividad considerablemente mayor respecto
10. a la hexametileno-tetramina o agentes de enlace transversal similares, tales como el formaldehído, que compuestos de peso molecular similar en los que los anillos fenólicos estén enlazados de manera distinta a la realizada a través de las posiciones orto.
15. Se ha propuesto preparar resinas fenólicas de rápido curado dotadas de un elevado contenido en estructuras enlazadas en forma orto-orto empleando, como catalizadores para la reacción de formación de la resina, óxidos o hidróxidos de metales divalentes tales con cinc,
20. magnesio y aluminio.
- También se ha propuesto, por ejemplo en la descripción de la patente británica nº 757.392, reducir el tiempo requerido para la formación de resinas fenólicas dotadas de un elevado contenido en enlaces orto-
25. orto, empleando como catalizadores para la reacción sales de metales electropositivos divalentes con un ácido orgánico, siendo dichas sales por lo menos parcialmente solubles en la mezcla de reacción.
30. Se ha propuesto análogamente, por ejemplo en la descripción de la patente británica nº 966.678, em-



plear boratos metálicos bivalentes como catalizadores para esta finalidad.

- Hemos descubierto ahora que puede efectuarse un incremento sustancial en el ritmo de reacción de resinas de novolak fenólicas añadiendo a resinas fenólicas de elevado contenido orto, preparadas de manera conocida, antes de su reacción con hexametileno tetramina o análogos agentes de enlace transversal, un material ácido en una cantidad suficiente para disminuir el pH por debajo de 4.
- 5.
- 10.

- En consecuencia, la presente invención comprende un procedimiento para la fabricación de una composición de resina fenólica de rápido curado, que comprende la reducción por debajo de 4 del pH de una resina de novolak fenólica de elevado contenido orto, conocida por sí misma, antes de la operación de curado final, que se lleva a cabo de manera convencional en presencia de un donador de formaldehído añadido.
- 15.

- La invención comprende también una composición de curado rápido que comprende una resina novolak fenólica de elevado contenido orto que tiene, cuando se encuentra en una dispersión acuosa al 50%, un pH inferior a 4 en mezcla con un donador de formaldehído.
- 20.

- Los productos de la invención tienen una considerable utilidad en aplicaciones para las cuales el novolak fenólico se emplea convencionalmente. Sin embargo, son particularmente útiles en la preparación de mezclas moldeables para la producción de moldes de cápsulas de forja y para la aglutinación de granos abrasivos.
- 25.

- Las resinas novolak fenólicas de elevado con-
- 30.



- tenido orto a que se hace referencia aquí pueden prepararse de cualquiera de las maneras conocidas. Nosotros preferimos emplear sin embargo como catalizadores en su preparación sales de metales electropositivos divalentes, tales como acetato de cinc, borato de cinc, borato de manganeso, borato de níquel, acetato de calcio, acetato de manganeso, acetato de plomo y benzoato de cinc. El método de preparación de resinas de elevado contenido orto mediante el uso de tales sales como catalizadores se describe ampliamente en las patentes británicas números 757.392 y 966.678. En estas descripciones anteriores, la reacción se efectúa a un valor de pH superior a 4 y se efectúa la adición de un donador de formaldehído sin ajuste del pH.
- 5.
- 10.
15. En la práctica de la presente invención, el pH de los novolaks fenólicos de elevado contenido orto producidos de las maneras conocidas se reduce de cualquier manera conveniente, antes de la operación de curado final. Preferiblemente, se añade un material ácido con el donador de formaldehído inmediatamente antes de la operación de curado final. Sin embargo, como variante, parte por lo menos del material ácido puede añadirse a la resina novolak fenólica de elevado contenido orto al final de su fabricación.
- 20.
25. Como medio de reducción del pH de la resina, puede emplearse cualquier material ácido conveniente capaz de reducir el pH a un valor inferior a 4. Sin embargo, es preferible emplear ácidos fácilmente obtenibles y sustancialmente no volátiles para este fin, tales como por ejemplo ácidos oxálico, p-tolueno-sulfóni-
- 30.



- co, salicílico o sulfúrico. Pueden emplearse otros ácidos o materiales ácidos, tales como las sales de metales electropositivos polivalentes, por ejemplo cloruro de cinc, cloruro de aluminio y sulfato de aluminio. Sin embargo, resultará evidente para los expertos en la materia que los materiales higroscópicos, tales como el cloruro de cinc, aunque proporcionan un medio satisfactorio de reducción del pH, sin indeseables para su incorporación en composiciones pulverulentas secas destinadas a almacenar antes de su uso. De igual modo, resultará evidente la selección de materiales ácidos que sean atóxicos cuando esta propiedad sea importante. La determinación del pH preciso de los novolaks acidificados de la presente invención, es cuestión algo difícil en vista de su insolubilidad en agua. A los efectos de la invención, por consiguiente, el pH se determina en una suspensión acuosa al 50% en peso de la composición resinosa.
- 5.
- 10.
- 15.

- Puede decirse que el efecto de la disminución del pH sobre el ritmo de curado es proporcional, por lo menos inicialmente. Así, aunque toda reducción del pH conducirá a un incremento en el ritmo de curado, el efecto máximo solo se conseguirá a valores de pH comparativamente bajos, por ejemplo entre 0,5 y 2,5, siendo ésta la gama preferida. Se entenderá también que el procedimiento de la invención es distinto de los procedimientos anteriormente conocidos de curado de resinas fenólicas mediante catalizadores ácidos, en los que la resina fenólica se prepara bajo condiciones fuertemente ácidas, por ejemplo usando ácido sulfúrico como
- 20.
- 25.
- 30.



catalizador, o bajo condiciones alcalinas, por ejemplo usando un hidróxido metálico alcalino como catalizador.

Los siguientes ejemplos ilustran la manera en que puede llevarse a cabo la invención, indicándose todas las partes y porcentajes en peso.

5.

EJEMPLO 1.

Preparación de novolak "elevadamente orto".

Se cargaron con agitación 4.497,35 Kgs. de fenol al 100% y 45,36 Kgs. de borato de cinc en un recipiente de reacción provisto de agitador y medios para calentar, enfriar, para la condensación de reflujos y destilación atmosférica y al vacío. Se calentó la mezcla a 60°C y se añadieron 2.152,28 Kgs. de formalina al 44%. El pH en esta etapa (medido directamente en la mezcla de reacción) era de 4,40. Luego se elevó cuidadosamente la temperatura hasta que tuvo lugar un reflujo a 102°C aproximadamente. El reflujo se continuó durante 3 horas, al cabo de cuyo tiempo se inició la destilación atmosférica del agua. Se retiró un total de 1.932,29 Kgs. de agua durante un período de 6,5 horas, habiendo subido la temperatura a 155°C al final de este período.

10.

15.

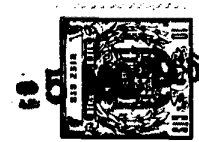
20.

Luego se aplicó vacío, hasta un valor de 711,2 mm. de mercurio, manteniéndose durante un cuarto de hora. Luego se descargó el producto del recipiente, se dejó enfriar y finalmente se desmenuzó. Al producto se hará referencia en adelante por resina básica de orto-novolak.

25.

Luego se preparó una serie de mezclas term endurecibles mezclando 100 partes de la anterior resi-

30.



na básica de orto-novolak con una cantidad variable de ácido salicílico y un 15% de hexametileno-tetramina, que actúa de donador de formaldehído. A fin de ensayar convenientemente la reactividad de estas mezclas, cada una de ellas fué disuelta separadamente en n-butanol a fin de producir soluciones dotadas de contenidos en resina del 60% y se midió el tiempo invertido por las muestras en gelificarse a 100°C. La tabla 1 muestra los resultados obtenidos.

10.

TABLA 1

15.	Partes de ácido salicílico por cada 100 partes de la resina básica de orto-novolak.	pH de una suspensión acuosa al 50% de resina y ácido.	Tiempo de gelación de una solución de un contenido en resina del 60% en n-butanol a 100°C.
20.	0 (Control)	6.3	10 ³ / ₄ mins.
	2.5	2.8	6 ³ / ₄ "
	7.5	2.1	4 ³ / ₄ "
	30	1.8	3 ³ / ₄ "

25.

EJEMPLO 2.

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, con la excepción de que el ácido salicílico fué sustituido por una solución acuosa al 65% de ácido p-tolueno-sulfónico.

30.



TABLA 2

5.	Partes de ácido p-tolueno-sulfónico al 65% por cada 100 partes de resina básica de orto-novolak.	pH de una suspensión acuosa al 50% de resina y ácido	Tiempo de gelación de una solución de un contenido en resina del 60% en n-butanol.
10.	0 (Control 10 20	6.3 1.6 1.4	10 $\frac{3}{4}$ mins. 4 " 3 $\frac{3}{4}$ "

15.

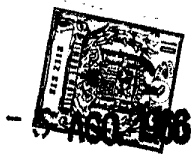
NOTA

20.

25.

30.

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 Inglaterra con fecha 5 de agosto de 1.965, bajo el número 33652/65, acogiéndose por 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 sobre: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UNA COMPOSICION RESINOSA FENOLICA DE CURADO RAPIDO"; caracterizándose por lo si-



guiente:

5. 1.- Procedimiento de fabricación de una composición resinosa fenólica de curado rápido, caracterizado porque comprende la reducción por debajo de 4 del pH de una resina de novolak fenólica de elevado contenido orto, antes de la operación de curado final.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el pH de la resina es reducido a un valor del orden de 0,5 a 2,5.

10. 3.- Procedimiento, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque se emplea un ácido sustancialmente no volátil para reducir el pH de la resina.

15. 4.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque se emplea una sal ácida de un metal electropositivo polivalente para reducir el pH de la resina.

20. 5.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las composiciones resinosas comprenden una resina de novolak fenólica de elevado contenido orto que tiene, cuando se encuentra en una dispersión acuosa al 50%, un pH inferior a 4 en mezcla con un donador de formaldehído.

25. 6.- Procedimiento de fabricación de una composición resinosa fenólica de curado rápido.

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

Madrid,

LEICESTER, LOVELL & CO. LIMITED.

30.

GOMEZ AC ECH Y MODEY
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz