

EX-F

H 8728 Bis

Cas 1 0.4665

30



330132

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

RAYMOND DÉSIÉRE MAITROT

de nacionalidad francesa, con domicilio en
27, rue Vital, París, Francia, por:

"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UNA RESINA"

=====

Prioridad: Solicitud de patente en Francia
nº P.V. 64353 de fecha 6 junio 1966



MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención se refiere a la fabricación de resinas fenólicas y de productos y materiales obtenidos a partir de estas resinas. - - - - -

5. Un objeto de la invención es proporcionar un procedimiento de fabricación de resinas fenólicas que sea de ejecución particularmente sencilla y económica y que conduzca a resinas fenólicas de propiedades excepcionalmente ventajosas. - - - - -

10. Un objeto particular de la invención es proporcionar unas resinas fenólicas que puedan ser utilizadas en ámbitos técnicos numerosos y diversos. - - - - -

A este respecto un objeto de la invención es, especialmente, proporcionar un procedimiento que, a partir de tal resina fenólica, permita obtener un material celular de características originales y de aplicaciones múltiples. - - -

20. Un objeto importante de la invención es proporcionar un procedimiento que, partiendo de una resina fenólica, conduzca a un material celular mediante operaciones sencillas y económicas, que puedan ser ejecutadas en instalaciones modestas y rústicas, y, asimismo, en instalaciones más perfeccionadas. - - - - -



A/ Fabricación de una resina fenólica

Esta resina se fabrica en varias etapas: - - - - -

- 1ª) se obtiene primeramente una resina de base;
- 2ª) se ajusta al pH de la misma;
- 5. 3ª) se decanta, se aspira, se lava y se efectúa una nueva decantación;
- 4ª) se deshidrata, ya sea tratando al vacío, ya sea dejando en reposo durante un tiempo suficiente.

1. Obtención de una resina de base.

10. La resina de base se obtiene en baño maría.

Se utiliza un aparato que comprende una cuba interior abierta al aire libre, de superficie interna esmaltada o dotada de un recubrimiento resistente a los ácidos y a las bases, y una cuba exterior. El espacio comprendido entre

15. las dos cubas contiene agua, inicialmente a la temperatura ambiente, del orden de unos 15°C. - - - - -

Están previstos medios para hacer variar la temperatura del agua contenida entre las dos cubas. Por ejemplo en el agua se encuentra un primer serpentín por el que puede

20. circular un fluido calefactor y un segundo serpentín por el que puede circular un fluido refrigerante. - - - - -

Según una variante, la calefacción del agua es obtenida por un tubo que admita vapor. - - - - -

Según otra variante, se recurre a un calentamiento di-



recto por gas, debajo del aparato. - - - - -

Eventualmente, la refrigeración es obtenida por aportación de hielo. - - - - -

5. El conjunto del aparato se halla al aire libre, pero ventajosamente colocado debajo de una campana cerrada, con ventilación para la evacuación de los vapores y gases. - -

10. En la cuba interior, se coloca primeramente fenol y sosa cáustica y se produce una agitación constante mediante un mezclador de eje vertical. (Para 15 kg de fenol, la cantidad de sosa cáustica está comprendida entre 1,3 y 1,6 kg). -

15. Después de cierto tiempo, del orden de poco menos de 1 hora, se añade formol, que ventajosamente es formol comercial al 30 %. La cantidad añadida, por 15 kg de fenol, está comprendida entre 16 y 20 kg. Se comprueba que se produce una reacción con elevación de temperatura, que tiende a ser violenta y que se frena refrigerando el agua del baño maría, por ejemplo haciendo circular un fluido frío por el segundo serpentín. - - - - -

20. A partir del momento en que la reacción con el formol tiende a calmarse, se interrumpe la circulación del fluido refrigerante y se hace circular el fluido calefactor por el primer serpentín, de modo que el agua del baño maría pase a una temperatura del orden de 70 a 80°C, ventajosamente de 75°C, durante un período de dos horas por lo menos. El tiempo de calefacción puede prolongarse según la viscosidad deseada de la resina de base final. - - - - -



Sin dejar de agitar, se interrumpe seguidamente la calefacción y se deja que la temperatura disminuya normalmente hasta unos 40°C. - - - - -

5. La mezcla se deja seguidamente en reposo durante por lo menos 24 horas. - - - - -

2. Ajuste del pH de la resina de base.

10. La resina de base así formada, que es líquida, se extrae del aparato, se vierte en otra cuba, dotada de un recubrimiento de protección respecto a los ácidos y equipada de un mezclador de eje vertical. La resina de base es entonces tratada con agitación mediante ácido fosfórico puesto en solución en agua para dejar su acidez a un valor comprendido entre 6^ºB y 9^ºB, ventajosamente a 7^ºB. - - - - -

15. Como variante, se utiliza ácido clorhídrico en una solución acuosa cuya acidez está comprendida entre 6^ºB y 9^ºB, ventajosamente de 7^ºB. - - - - -

En uno y otro caso, la solución ácida se vierte gradualmente en la resina hasta obtener un pH neutro del conjunto.-

3. Decantación.

20. Se detiene la agitación y se deja decantar. - - - - -

Se aspira la resina. Se la lava con agua pura y, después de nueva decantación, se aspira de nuevo y se la deja en reposo durante varios días. - - - - -

4. Deshidratación.

25. Seguidamente se toma de nuevo la resina y se la trata



al vacío, con agitación y en baño maría, en una cuba de doble camisa, manteniéndose el agua del baño maría a una temperatura del orden de 40°C a 50°C aproximadamente. Se prosigue el tratamiento hasta que, en extracto seco, la resina obtenida responda a las especificaciones deseadas. - - - -

5.

En lugar del tratamiento al vacío, se puede recurrir simplemente a un envejecimiento en la cuba de decantación.-

La resina fenólica líquida obtenida se conserva en un sitio fresco a fin de frenar su condensación. - - - - -

10. Normalmente debe ser utilizada dentro de unos dos meses. - - - - -

Ejemplo: Se parte de 15 kg de fenol apenas líquido o en curso de cristalización, al que se añade 1,5 kg de sosa cáustica en escamas. - - - - -

15. Se vigila la reacción de la mezcla de fenol y sosa cáustica, y, después de unos 50 minutos, se añade progresivamente, pero de modo continuo, formol al 30 %, hasta un total de 19 kg, siempre con agitación y siempre sin intervención de calefacción. - - - - -

20. En caso de que la mezcla de fenol y sosa reaccionase violentamente antes de expirar el plazo indicado, con tendencia a transformarse en pasta con desprendimiento de calor, se introduciría inmediatamente el formol refrigerando momentáneamente el agua del baño maría por circulación de un fluido refrigerante. - - - - -

25.



La resina según la invención tiene empleos muy variados. - - - - -

Por ejemplo, permite obtener por proyección a pistola, o al pincel; un efecto análogo a la bakelización. - - - - -

- 5. Posee un poder aglomerante muy elevado y puede ser utilizada para la fabricación de aglomerados, estratificados, composiciones, etc. - - - - -

- 10. La temperatura, en el momento de su empleo, puede ser la temperatura ambiente, sin que no obstante deba, en principio, ser inferior a 10°C. - - - - -

Sin embargo, se puede en ciertos casos utilizar la resina a una temperatura inferior a 10°C, pero entonces se la debe calentar después de su aplicación. - - - - -

B/ Endurecido de la resina

- 15. La resina se endurece en frío por adición de un endurecedor o, mediante calor, sin intervención de endurecedor. -

- 20. En una primera forma de ejecución, el endurecedor es ácido sulfúrico cuyo grado de acidez, mediante alcohol, se ha dejado a un valor comprendido entre 20°B y 26°B, ventajosamente a unos 22°B. - - - - -

En el momento de su empleo, se añade a la resina anhídrido maleico glicerinado, en una cantidad que sea de aproximadamente 10 a 15 % en peso. - - - - -

Como variante se utiliza ftalato de butilo. - - - - -



Según otra forma de ejecución, se utiliza, como endurecedor, ácido bencenosulfónico tratado en las mismas condiciones que anteriormente y cuyo grado de acidez se ha dejado a un valor comprendido entre 20°B y 26°B, ventajosamente 22°B.

5. La proporción del endurecedor respecto a la resina varía entre 2% y 25% según la masa tratada y la temperatura ambiente. - - - - -

Por ejemplo, a 20°C: - - - - -

- para 100 g de resina, se necesita aproximadamente 12% de endurecedor;
- 10. - para 1000 g de resina, se necesita aproximadamente 9% de endurecedor. - - - - -

15. A 25°C, para las mismas cantidades de resina, se necesita aproximadamente 10% y 7% respectivamente de endurecedor. - - - - -

Puede también operarse de manera continua. - - - - -

C/ Producto celular

20. Se obtiene a partir de una resina fenólica, como la fabricada según el anterior apartado A/, a la que se añade un hinchante y un reactivo ácido o endurecedor. - - - - -

La polimerización, o endurecido, debido a la acción del reactivo ácido, transforma la resina, a causa de la presencia del hinchante, en un material celular de gran solidez mecánica, y esto ocurre en pocos instantes, a una temperatura



tan baja como 16°C. - - - - -

5. Como hinchante, o compuesto formador de poros, se utiliza ventajosamente un polvo de dinitrosopentametilentetramina, en una proporción comprendida ventajosamente entre 1 y 3% en peso de la resina, repartida en polvo de kieselguhr, o de sílice de diatomeas o kaolin o talco. - - - - -

Un talco conveniente presenta el siguiente análisis: -

- 35% aprox. de magnesio,
- 38% aprox. de óxido de silicio,
- 10. - 22% aprox. de anhídrido carbónico,
- 5% aprox. de óxido férrico.

15. Se añade también bicarbonato sódico entre 1 y 10% y, además, ftalato de butilo en una proporción comprendida entre 0,5% y 5% en peso de la resina. Así se obtiene rápida y simultáneamente un desprendimiento de gases en la masa y su endurecimiento. - - - - -

20. Para la obtención de la viscosidad conveniente, a fin de que el material resulte con poros muy pequeños, contribuye la presencia de productos minerales muy finos y preferentemente en laminillas. - - - - -

El reactivo ácido utilizado es ácido sulfúrico cuyo grado de acidez se ha dejado a 22°B mediante alcohol. - - - - -

25. Como variante, se puede utilizar ácido bencenosulfónico cuya acidez se ha dejado a 22°B mediante alcohol. La cantidad de ácido endurecedor a 22°B está comprendida entre 16 y

30



40% aproximadamente en volumen del conjunto constituido por la resina y el hinchante. - - - - -

Ejemplo: En un local a unos 20°C, se mezclan 200 g de una resina fenólica líquida obtenida según el anterior apartado A/ y de una viscosidad del orden de 25 a 50 poises, y de preferencia de 30 a 40 poises, con 1% de dinitrosopenta metilentetramina, luego se añade 20% en peso de la resina de un polvo hinchante cuya composición es la indicada anteriormente; se añade asimismo 1,5% de bicarbonato sódico y 1% de ftalato de butilo. Una vez bien mezclado el conjunto, se añade agitando rápidamente el endurecedor, en una proporción comprendida entre 16 y 25% en volumen del conjunto, por ejemplo 19%, o sea 38 cm³ de ácido sulfúrico, cuyo grado de acidez se ha dejado a 22°C mediante alcohol. La mezcla, efectuada rápidamente, se vierte en un molde preparado por adelantado. Después de algunos minutos, se obtiene un producto celular suficientemente coherente para que pueda ser manipulado. - - - - -

Seguidamente se deja que prosiga la polimerización, lo cual puede tener lugar fuera del molde, durante unas 48 horas a 23°C. - - - - -

En un local calefaccionado a 40°C, la polimerización se obtiene en unas 12 horas. - - - - -

La densidad del producto final depende de la cantidad de hinchante utilizada en la resina. - - - - -

En la resina pueden introducirse cargas diferentes an-



tes de la introducción del hinchante, o pigmentos orgánicos para teñir en masa. - - - - -

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

1.- Procedimiento de fabricación de una resina, caracterizado porque se mezcla a la temperatura ordinaria fenol y sosa cáustica, porque seguidamente se añade progresivamente formol, porque se neutraliza mediante un ácido, se decanta, se aspira la resina y seguidamente se la deshidrata. -

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de fenol y de sosa cáustica se somete a una agitación constante en frío. - - - - -

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la cantidad de sosa cáustica está comprendida entre 13/150 y 16/150 en peso de la cantidad de fenol, y el formol es formol al 30% aproximadamente, en una cantidad comprendida entre 17/16 y 21/15 de la cantidad de fenol. - - - - -

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se refrigera la mezcla después de la adición del formol. - - - - -



5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque, después de la refrigeración, se calienta la mezcla. - - - - -

5. 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la calefacción tiene lugar entre 70 y 80°C, ventajosamente a 75°C. - - - - -

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido consiste en ácido fosfórico. - - - - -

10. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido consiste en ácido clorhídrico. - - - - -

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la acidez del ácido está comprendida entre 6 y 9°B. - - - - -

15. 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la acidez del ácido es de 7°B. - - - - -

11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la deshidratación es obtenida al vacío. - - - - -

20. 12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la deshidratación al vacío tiene lugar a una temperatura del orden de 40 a 50°C aproximadamente. - - - - -

13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la deshidratación es obtenida por envejecimiento. - - - - -

14.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-



rizado porque, después de la neutralización, se efectúa una primera decantación, luego una aspiración, luego un lavado en agua, seguidamente una nueva decantación y una nueva aspiración antes de la deshidratación. - - - - -

5. 15.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el formol es añadido aproximadamente una hora después de la mezcla de fenol y sosa cáustica. - - - - -

16.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el tratamiento tiene lugar en baño maría. - -

10. 17.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se parte de unos 15 kg de fenol apenas líquido, se añade 1,5 kg de sosa cáustica en escamas, después de unos 50 minutos se añade progresivamente a la mezcla formol al 30% hasta un total de 19 kg, luego, después de reacción

15. durante por lo menos dos horas a unos 75°C y reposo durante por lo menos 24 horas, se añade ácido fosfórico en solución acuosa a una acidez de 7°B, se deja decantar, se aspira la resina y se la deshidrata. - - - - -

20. 18.- Procedimiento de fabricación de una resina, caracterizado porque se fabrica una resina fenólica líquida partiendo de fenol y de sosa cáustica, añadiendo luego seguidamente formol, ajustando seguidamente el pH a neutralidad mediante adición de un ácido, decantando, deshidratando, y porque se endurece la resina fenólica así obtenida por adición
25. de un ácido. - - - - -

19.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque el ácido de endurecido es ácido sulfúrico. - -



20.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque el ácido de endurecido tiene una acidez que mediante alcohol se ha dejado a un valor comprendido entre 20 y 26°B. - - - - -

5. 21.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque la acidez del ácido de endurecido se ha dejado a 22°B mediante alcohol. - - - - -

10. 22.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque se añade a la resina, antes de la adición del ácido de endurecido, anhídrido maleico glicerinado. - - - - -

23.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque se añade a la resina, antes de la adición del ácido de endurecido, ftalato de butilo. - - - - -

15. 24.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque el ácido de endurecido es ácido bencenosulfónico cuya acidez se ha dejado mediante alcohol a un valor comprendido entre 20° y 26°B. - - - - -

20. 25.- Procedimiento de fabricación de una resina, caracterizado porque se fabrica una resina fenólica líquida partiendo de una mezcla de fenol y de sosa cáustica, cuya reacción es controlada por regulación de la temperatura, añadiendo seguidamente formol cuya reacción al principio se frena por refrigeración, dejando reposar, añadiendo un ácido hasta que la mezcla sea substancialmente neutra y por último decantando y deshidratando, y porque la resina fenólica líquida obtenida se transforma en material celular por la a



dición de un hinchante y de un ácido endurecedor. - - - - -

26.- Procedimiento según la reivindicación 25, caracterizado porque el hinchante comprende dinitrosopentametilen tetramina y el endurecedor es un ácido. - - - - -

5. 27.- Procedimiento según la reivindicación 25, caracterizado porque el hinchante es polvo de dinitrosopentametilentetramina repartido en un polvo que comprende cargas minerales finas. - - - - -

10. 28.- Procedimiento según la reivindicación 25, caracterizado porque el hinchante es polvo de dinitrosopentametilentetramina repartido en un polvo que comprende cargas minerales en finas láminas. - - - - -

15. 29.- Procedimiento según la reivindicación 25, caracterizado porque el hinchante es un polvo de dinitrosopentametilentetramina, de carga mineral fina y de bicarbonato sódico. - - - - -

30.- Procedimiento según la reivindicación 25, caracterizado porque el hinchante representa aproximadamente 20% en peso de la resina. - - - - -

20. 31.- Procedimiento según la reivindicación 25, caracterizado porque, para la transformación, se añade además ftalato de butilo. - - - - -

25. 32.- Procedimiento según la reivindicación 31, caracterizado porque a la resina se añade ftalato de butilo en una proporción comprendida entre 0,5% y 5% en peso de la resina.



33.- Procedimiento según la reivindicación 25, caracte
 rizado porque el dinitrosopentametilentetramina se halla
 presente en una proporción comprendida entre 1 y 3 % en pe-
 so de la resina. - - - - -

5. 34.- Procedimiento según la reivindicación 25, caracte
 rizado porque el hinchante está constituido por: 1º) un pol
 vo mineral muy fino del género del talco comprendiendo en a
 nálisis: - 35% aprox. de magnesio, - 38% aprox. de óxido de
 silicio, - 22% aprox. de anhídrido carbónico, - 5% aprox.
 10. de óxido férrico; 2º) bicarbonato sódico y, eventualmente,
 dinitrosopentametilentetramina; 3º) ftalato de butilo. - -

35.- Procedimiento según la reivindicación 25, caracte
 rizado porque el hinchante está constituido por kieselguhr
 en polvo muy fino, bicarbonato sódico, dinitrosopentameten
 15. tetramina y ftalato de butilo. - - - - -

36.- Procedimiento según la reivindicación 25, caracte
 rizado porque el hinchante está constituido por kaolin en
 polvo muy fino, bicarbonato sódico, dinitrosopentameten
 20. tramina y ftalato de butilo. - - - - -

37.- Procedimiento según la reivindicación 25, caracte
 rizado porque el endurecedor es ácido sulfúrico cuyo grado
 de acidez se ha dejado mediante alcohol a un valor compren
 dido entre 20º y 26ºB. - - - - -

38.- Procedimiento según la reivindicación 37, caracte
 25. rizado porque el ácido sulfúrico se ha dejado mediante al-
 cohol a un grado de acidez de 22ºB. - - - - -



39.- Procedimiento según la reivindicación 25, caracterizado porque el ácido endurecedor a 22ºB es añadido en una cantidad comprendida entre 16 y 40% en volumen del conjunto constituido por la resina y el hinchante. - - - - -

- 5. 40.- Procedimiento de fabricación de una resina, caracterizado porque se mezclan 20 g de una resina fenólica líquida obtenida añadiendo formol a una mezcla de fenol y de sosa cáustica, neutralizando, decantando y deshidratando, teniendo la resina fenólica una viscosidad comprendida entre 30 y 40 poises, con 1% de dinitrosopentametilentetramina, y 20% aproximadamente en peso de la resina de un polvo del género del talco conteniendo 22% de bicarbonato sódico o una carga mineral fina en laminillas con las mismas características químicas, así como 1% de ftalato de butilo y 1,5% de bicarbonato sódico, añadiendo luego, a la mezcla bien mezclada bajo agitación rápida, 36 a 40 cm³ de ácido sulfúrico cuya acidez se ha dejado a 22ºB mediante alcohol, y vertiendo en seguida en un molde. - - - - -

41.- "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UNA RESINA". - -

- 20. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de diecisiete hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 30 JUL. 1966
P. A. M. CURELL SUÑOL