

337205



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: UGINE KUHLMANN

RESIDENCIA: 10 Rue du Général Foy, PARIS 8e.

FRANCIA

ENUNCIADO: " MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA OBTENCION DE

RESINAS FENOLICAS"

Prioridad: Patente francesa n.º P.V. 51802 del 3-3-66



337205

El presente invento se refiere a nuevas resinas fenólicas que contienen derivados polihidroxiados y/o poliaminados del difenilo y/o de los polifenilbencenos policlorados.

5 Las resinas fenólicas o fenoplastas son bien conocidas. Son en general el resultado de la condensación en medio alcalino de fenoles, cresoles, xilenoles, resorcina..., con formaldehído, furfural, etc., a los cuales puede incorporarse cierta cantidad de derivados amí-
10 nados tales como urea, melamina, etc. Estas resinas son a menudo "modificadas" con el fin de conferirles ciertas propiedades tales como por ejemplo la solubilidad en los aceites o en los barnices grasos. Estas modificaciones se obtienen por adición de compuestos diversos, colofonia, alcoholes propílico, butílico, hexílico, éteres parciales de poli-
15 oles, resinas del tipo alquida con funciones de alcohol libres, etc.

El presente invento, debido a los trabajos de M. Lucien
15 SOBEL, se refiere, a título de nuevos productos industriales, a nuevas resinas fenólicas caracterizadas por la introducción, en el estado de condensación de fenoles-aldehídos efectuada en medio ácido o en medio básico, de derivados polihidroxiados y/o poliaminados del difenilo
20 y/o de los polifenilbencenos policlorados y con preferencia perclorados.

Estos derivados pueden escogerse, sin limitación, de entre los tipos siguientes:

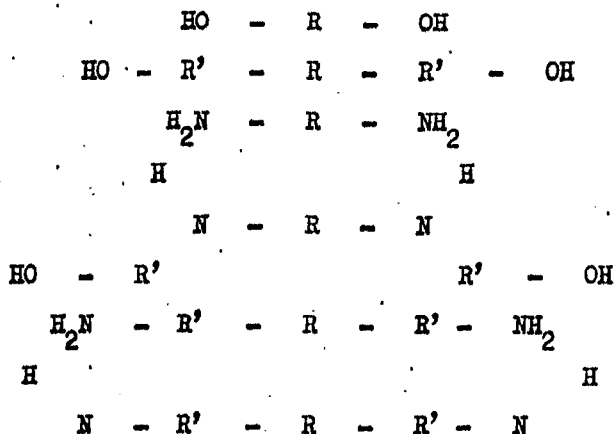
25

30

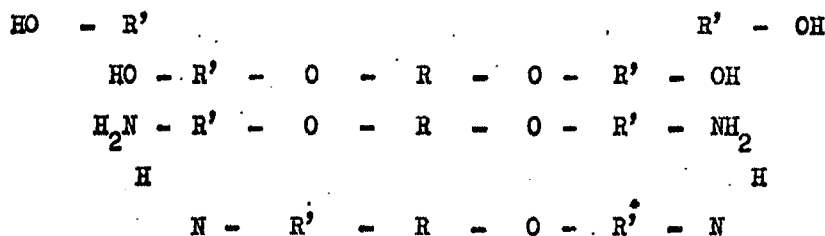


337205

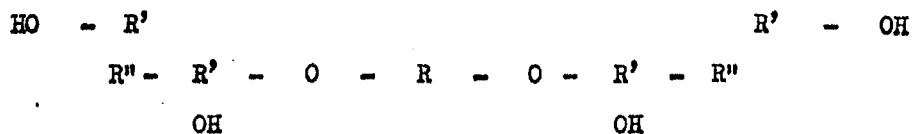
5



10



15



20

fórmulas en las cuales R representa el radical difenilo o polifenilben-
ceno policlorado, R', R'' un radical alifático, cíclico, heterocíclico
eventualmente clorado.

Pueden citarse, a título de ejemplo:

25

- los N-N' bis (hidroxi) diaminoctoclorodifenilos y, más particular-
mente, el N-N' bis (etano-2 ol) diaminoctoclorodifenilo;
- los bis (hidroxialcoxi)octoclorodifenilos y en particular el bis (hi-
droxietoxi)octoclorodifenilo;
- el octoclorodihidroxidifenilo;
- el N-N' bis (etil-2 amino)diaminoctoclorodifenilo;
- el bis (dimetilol 2-2 butoxi-1)octoclorodifenilo;
- el N-N' bis (etano-2 ol)diaminododecacloroparaterfenilo;

30



337205

- la 1-1' (hexaclorobifenilileno)bis(dietilenotriamina).

Algunos de estos derivados han sido descritos más especialmente en diversas patentes francesas de la solicitante, especialmente en las patentes 1,279.331 de 7 Noviembre 1960, 1,294.146 de 17 Febrero 1961, 1,332.697 de 7 Junio 1962, 1,336.208 de 13 Julio 1962, 1,357.100 de 20 Febrero 1963 y 1,389.619 de 10 Enero 1964.

El porcentaje de derivados añadidos en el curso de la condensación fenoles-aldehidos - agentes modificantes diversos, puede ser muy variable. Se precisa sin embargo un mínimo del orden de un 5% en peso con relación a la resina final para que la influencia de este poliol sobre la resina fenólica se manifieste de una forma apreciable. Cuanto más elevado sea este porcentaje, más será a la vez clorada y plastificada la resina obtenida y presentará propiedades en consecuencia. Estas propiedades dependen también de la proporción molar de los diversos constituyentes y del grado de condensación de la resina obtenida.

Los ejemplos siguientes, no limitativos, ilustran las nuevas resinas fenólicas obtenidas según el invento.

EJEMPLO 1

Se cargó en un reactor 470 g de fenol, 75 g de N-N' bis (etano-2 ol)diaminooctoclorodifenilo y 700 g de formol a 30% en peso, se llevó después la mezcla a un valor pH 9 con una solución acuosa de hidróxido de sodio N/l. Se elevó a continuación la temperatura a 90°C y se efectuó la condensación a esta temperatura, hasta la obtención de un grado de formol libre de 2%, lo que exigió 1 hora y 30 minutos. Se neutralizó a un valor pH 7 con ácido clorhídrico y se destiló. Se obtuvo una resina fenólica que presentaba una viscosidad de 12000 centipoises a 20°C y un extracto seco de un 78%. Esta resina tuvo un tiempo de toma de 1 minuto 50 segundos a 150°C.



EJEMPLO 2

Se cargó en un reactor 350 g de fenol, 100 g de cresol, 120 g de bis (hidroxietoxi)octoclorodifenilo y 600 g de formol al 30% en peso. La condensación se efectuó a 95°C durante 1 hora y 20 minutos hasta la obtención de un grado de formol libre de 2,4%. Se neutralizó a continuación a un valor pH 7 con ácido clorhídrico, y después se destiló. Se obtuvo una resina fenólica que presentaba una viscosidad de 9500 centipoises a 20°C y un extracto seco de 72%. Esta resina tuvo un tiempo de toma de 2 minutos 10 segundos a 150°C.

EJEMPLO 3

Se cargó en un reactor 250 g de fenol, 80 g de vinsol (producto complejo procedente de la descomposición de cepas de pino), 90 g de N-N' bis (etano-2 cl)diaminooctoclorodifenilo y 850 g de formol al 30% en peso. Se llevó esta mezcla a un valor pH 9 por adición de hidróxido de sodio en solución acuosa N/1. Se elevó a continuación la temperatura a 85°C y se efectuó la condensación a esta temperatura hasta la obtención de un grado de formol libre de 2,75%, lo que exigió 2 horas y 20 minutos. Se neutralizó a un valor pH 7 por ácido clorhídrico y se destiló. Se obtuvo una resina fenólica que presentaba una viscosidad de 13000 centipoises a 20°C y un extracto seco de un 82%. Esta resina tuvo un tiempo de toma de 2 minutos 50 segundos a 150°C.

EJEMPLO 4

Se cargó en un reactor 1780 g de fenol, 1800 g de formol al 30% en peso, y 180 g de N-N' bis (etano-2 cl)diaminooctoclorodifenilo. El valor pH era de 3,6. Se añadió entonces 5 cm³ de ácido clorhídrico al 18% para llevar de nuevo el valor pH a 1,4. Se elevó la temperatura a aproximadamente 100°C a reflujo en 45 minutos y se la mantuvo durante 1 hora y 20 minutos. La resina obtenida presentaba una capa acuosa superior cuyo porcentaje en formol libre era de 16,7%. La capa orgánica inferior al 8,8% de formol libre y con una viscosidad de 835



337205

centipoises a 20°C fue destilada al vacío a una presión de 60 mm Hg. Se cortó el vacío progresivamente durante la destilación para volver finalmente a la presión atmosférica. La temperatura, que era de 30°C al comienzo, se elevó a 145°C al final de la destilación. Se vació entonces la resina fenólica del tipo novolac en un recipiente en el cual se fraguó en masa. Se obtuvo así una resina sólida, triturable, de color pardo rojizo, que presentaba un grado de formol libre de 2,2%, un grado de fenol de 4,4% y un contenido de agua de 2,2%.

EJEMPLO 5

Se cargó en un reactor 1800 g de fenol, 1800 g de formol al 30% en peso, 450 g de bis (hidroxietoxi)octoclorodifenilo. El valor pH era de 3,3. Se añadió 6 cm³ de ácido clorhídrico al 18% para llevar el valor pH a 1,3. Se elevó la temperatura a reflujo en 55 minutos a 100°C aproximadamente y se mantuvo la condensación a esta temperatura durante 1 hora y 50 minutos. La resina obtenida presentaba una capa acuosa con un contenido en formol libre de 10,3%. La capa orgánica inferior, que presentaba un porcentaje de formol libre de 6%, fue destilada al vacío a una presión de 60 mm Hg. Se cortó progresivamente el vacío durante la destilación para llegar finalmente a la presión atmosférica. La temperatura, que era de 25°C al comienzo, se elevó a 150°C al final de la destilación. Se vació entonces la resina fenólica del tipo novolac caliente en un recipiente en el cual se fraguó en masa. Se obtuvo así una resina sólida de un aspecto muy pardo.

EJEMPLO 6

Se cargó en un reactor 500 g de fenol, 70 g de octoclorodihidroxidifenilo y 750 g de formol al 30% en peso. Se llevó esta mezcla a un valor pH 8,5 con una solución de NaOH N/1. Se calentó a continuación a 90°C y se efectuó la condensación a esta temperatura, hasta la obtención de un grado de formol libre de 1,5%; lo que exigió 2 horas y 10 minutos. Se neutralizó a continuación a un valor pH 7 con áci-



337205

do clorhídrico y se destiló.

Se obtuvo así una resina que presentaba una viscosidad de 15000 centipoises a 20°C y un extracto seco de 80%.

EJEMPLO 7

5

Se cargó en un reactor 460 g de fenol, 75 g de N-N' bis (etil-2 amino)diaminooctoclorodifenilo y 800 g de formol al 30% en peso. Se llevó esta mezcla a un valor pH 9 con una solución de NaOH N/1. Se calentó a continuación a 100°C y se efectuó la condensación a esta temperatura hasta la obtención de un grado de formol libre de un 3%, lo que exigió 1 hora y 45 minutos. Se neutralizó a continuación a un valor pH 7 con ácido clorhídrico, y después se destiló.

10

Se obtuvo así una resina que presentaba una viscosidad de 16000 centipoises a 20°C y un extracto seco de 75%.

EJEMPLO 8

15

Se cargó en un reactor 600 g de fenol, 165 g de bis (dimetilol 2-2 butoxi 1)octoclorodifenilo y 970 g de formol al 30% en peso. Se llevó esta mezcla a un valor pH 9 con una solución de NaOH N/1. Se calentó a 95° y se efectuó la condensación a esta temperatura hasta un grado de formol libre de un 2%, lo que exigió 2 horas y 30 minutos. Se llevó a continuación a un valor pH 7,5 con ácido clorhídrico, y después se destiló.

20

Se obtuvo una resina que presentaba una viscosidad de 13000 centipoises a 20°C y un extracto seco de un 75%.

EJEMPLO 9

25

Se cargó en un reactor 450 g de fenol, 65 g de N-N' bis (etano-2 ol)diaminodecacloroparaterfenilo y 700 g de formol al 30% en peso. Se llevó esta mezcla a un valor pH 8,5 con una solución de NaOH N/1, y se calentó después a 100°C. Se efectuó la condensación a esta temperatura hasta un grado de formol libre de 1,8%, lo que exigió 1 hora y 45 minutos. Se llevó a continuación a un valor pH 8 con ácido clor

30



hídrico, y después se destiló. Se obtuvo una resina que presentaba una viscosidad de 18000 centipoises a 20°C y un extracto seco de 82%.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

5

-REIVINDICACIONES-

1. Mejoras introducidas en la obtención de resinas fenólicas; caracterizadas por la introducción en el estado de condensación de fenoles-aldehidos, efectuada tanto en medio ácido como en medio alcalino de derivados polihidroxilados y o poliaminados del difenilo y o de los polifenilbencenos poliorados y con preferencia perolorados.

10

2. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: " MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA OBTENCION DE RESINAS FENOLICAS".

15

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de ocho páginas mecanografiadas.

Madrid, 23 de febrero 1.967

BERNARDO UNGRIA

P.P.

20

25

30