

345,162



345162

P A T E N T E
D E
I N T R O D U C C I Ó N

a favor de Don Jaime COMANGLA OROMÍ, de nacionalidad española, residente en Barcelona, calle Manresa, 4, por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE RESINAS FENÓLICAS".

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a resinas fenólicas, y más particularmente a las modificadas que son útiles para preparar laminados troquelables en frío y de elevada calidad eléctrica.

5. Hasta la fecha, cuando ha sido necesario que un laminado del tipo impregnado con resinas fenólicas tenga buenas propiedades eléctricas y de troquelado en frío, han sido preciso impregnar dicho material con una resina basada en cresoles, ya que los laminados impregnados con otras resinas fenólicas tienen propiedades
- 10.

345 162



- inferiores. Sería conveniente, como es natural, estar en condiciones de substituir los impregnantes de estos materiales por las resinas a base de cresol, sin sacrificar las buenas propiedades de troquelado en frío y eléctricas, ya que el cresol, materia prima natural, está sujeto a variaciones que conducen a dificultades de fabricación y a variaciones en el producto, es más caro que lo necesario, cuando se trata de cresol de buena calidad, y las resinas cresílicas tienen un olor relativamente desagradable.
- 5.
- 10.

Un objeto de esta invención es el de proporcionar nuevas resinas fenólicas.

- Otro objeto de la misma invención residen en proveer resinas fenólicas modificadas, las cuales pueden ser utilizadas en la fabricación de laminados de buenas propiedades eléctricas y de punzonado o troquelado en frío.
- 15.

Un objeto ulterior es el de proveer un procedimiento para la preparación de tales resinas fenólicas.

- Estos y otros objetos son alcanzados haciendo reaccionar en caliente 100 partes en peso de un fenol con 5-70 partes en peso de estireno, 10-150 partes en peso de un aceite secante y aproximadamente 15-55 partes en peso de un aldehído, tal como se describe más detalladamente a continuación.
- 20.
- 25.

Los ejemplos siguientes son facilitados para ilustrar la invención. Las cantidades mencionadas en los mismos, a menos que se indique otra cosa, son dadas

345162



en base ponderal.

E J E M P L O I.

Parte A.

5. Se cargan 100 partes de fenol y 0,3 partes de ácido sulfúrico concentrado en un recipiente de reacción adecuado, se calienta a 70°C y se añade gradualmente 20 partes de estireno, dentro de un periodo de 50 minutos. Se eleva la temperatura de la mezcla reaccional hasta 120°C en un período de 30 minutos, se añade 60 partes
10. de aceite tung y luego se eleva la temperatura a 160°C. Después de mantener esta temperatura durante 3 horas se enfría a 90°C, se añade 6 partes de hexametilentetramina, se continúa enfriando hasta 40°C y se añade 75 partes de formalina (37% de formaldehído). Ahora se calienta
15. la mezcla reaccional bajo reflujo y vacío a 85°C y se continúa reflujiendo durante 105 minutos, en cuyo momento el producto tiene un tiempo de curado a goma seca, de 15 segundos a 200°C.

20. Se enfría el lote y se deshidrata en vacío hasta que la temperatura sube a 80°C, en cuyo momento se añaden 40 partes de tolueno y 70 partes de etanol. La solución de resina formada de esta manera tiene un contenido de sólidos de 58,6% (medido calentando 3 g de resina durante 3 horas a 135°C), un pH de 7,75 y una
25. viscosidad Oswald de 328 cps a 25°C.

PARTE B.

Se prepara una probeta de laminado, partiendo de la solución de resina de la parte A y de papel de

345162



borra de algodón, de calidad eléctrica y 0,08 mm., el cual ha sido impregnado previamente hasta un contenido de 16% de resina, con una resina disponible comercialmente, de bajo peso molecular y líquida, de fenol-formaldehído.

5.

Se impregnan 7 capas del papel previamente impregnado, hasta un contenido total de 61,5% de resina, con la solución resinosa de la parte A, se juntan las 7 hojas de papel tratado y se cura el conjunto durante 20 minutos a 160°C, bajo una presión de 84 Kg/cm² para formar una probeta de laminado de aproximadamente 1,6 mm. de espesor. La probeta de laminado tiene las siguientes propiedades, medidas de acuerdo con el ensayo D-150-54T de ASTM (propiedades eléctricas) y el ensayo D-617-44 de ASTM (propiedades de troquelado).

10.

15.

Constante dieléctrica	4,15
Factor de potencia	0,027
Troquelado (a temperatura ambiente)	90

20.

Después de haber sido impregnado en agua durante 24 horas, a 23°C, el laminado tiene las siguientes propiedades:

Constante dieléctrica	4,21
Factor de potencia	0,028

E J E M P L O II

25.

Se repite el ejemplo 1 a excepción de que el aceite tung de la parte A es substituído por 70 partes de aceite de oiticica. La probeta de laminado, igual que en el ejemplo 1, tiene excelentes propiedades físi-

345 162



cas y eléctricas.

E J E M P L O III

Parte A.

- Se carga 100 partes de fenol y 0,3 partes de ácido sulfúrico concentrado en un recipiente de reacción idóneo, se calienta a 80°C y se añaden 50 partes de estireno dentro de un período de 33 minutos. Se eleva la temperatura hasta 160°C en el transcurso de 30 minutos, se añade 70 partes de aceite tung, se mantiene la temperatura por espacio de 3 horas y luego se enfría a 105°C. Se añade 5 partes de hexametilentetramina, se agita la mezcla reaccional durante 17 minutos para disolver, se añade 30 partes de tolueno, se enfría a 32°C y luego se añade 30 partes de paraform (91% de formaldehído). Ahora se calienta la mezcla de reacción a 106°C bajo reflujo atmosférico, durante 220 minutos. Se mezclan perfectamente 30 partes de tolueno, 60 partes de etanol y 45 partes de metil-etil-cetona en el lote y se enfría. La solución de resina formada de esta manera tiene un contenido de sólidos de 57%, un pH de 6,85 y una viscosidad Oswald de 276 cps a 25°C.

Parte B.

- Utilizando el mismo papel preimpregnado que en el ejemplo I se prepara una probeta de laminado de aproximadamente 1,6 mm de espesor, impregnando 7 hojas del papel hasta un contenido total de 57% de resina, con la solución de resina de la parte A, secando durante 20 minutos a 120°C, juntando las 7 hojas de papel trata



do y curando el conjunto durante 30 minutos a 160°C y 70 Kg/cm². El laminado tiene las siguientes propiedades:

Constante dieléctrica	4,00
Factor de potencia	0,030

5. Troquelado (a temperatura ambiente) 95

Después de haber sido impregnado en agua durante 24 horas a 23°C, el laminado tiene las siguientes propiedades:

Constante dieléctrica	4,15
Factor de potencia	0,030

10.

E J E M P L O I V

Se carga 100 partes de fenol y 0,3 parte de ácido sulfúrico en un reactor adecuado, se calienta a 68°C y añade 50 partes de estireno dentro de un periodo de 53 minutos. Se eleva la temperatura hasta 115°C dentro de 30 minutos, se añade 40 partes de formalina (37% de formaldehído), se refluja a presión atmosférica durante 90 minutos y luego se deshidrata a presión atmosférica hasta que la temperatura sube hasta 150°C. Ahora se añade 60 partes de aceite de ricino deshidratado y se calienta a 160°C, se mantiene esta temperatura durante una hora y se añade 50 partes de tolueno. Ahora se enfría a 60°C, se añade 5,5 partes de hexametilentetramina y 12 partes de paraform, y se calienta a ebullición bajo presión atmosférica. Después de hervir durante 35 minutos se carga 100 partes de etanol, se mezcla perfectamente y enfría. El barniz resultante tiene un contenido de aproximadamente 56% de sólidos, y una viscosidad Oswald de 328 cps. Un

345 162



laminado preparado como en el ejemplo 1 a partir de este barniz y papel preimpregnado, tiene excelente aspecto y un color muy claro.

E J E M P L O V

5. Se carga 100 partes de fenol y 0,3 parte de ácido sulfúrico en un reactor adecuado, se añade 50 partes de estireno dentro de una hora, se calienta a 108°C durante 30 minutos y se añade 50 partes de formalina (37% de formaldehído) en el transcurso de 44 minutos. Después de hervir a presión atmosférica durante 1,5 horas, se deshidrata a presión atmosférica hasta que la temperatura del lote sube hasta 150°C. Entonces se añade 70 partes de aceite tung y se mantiene la temperatura a 154°C durante 30 minutos. El producto, una vez frío, es un sólido tenaz y semejante a goma, que es soluble en disolventes aromáticos y aceites secantes.

20. Como que un objeto particular de la invención es el proveer resinas fenólicas no cresílicas que son al menos equivalentes en comportamiento a las resinas a base de cresol conocidas, empleadas en la fabricación de laminados de alta calidad eléctrica y troquelables en frío, el componente fenólico de los productos de la reacción en caliente de acuerdo con la reivindicación es, por lo general, el propio fenol, aunque la invención es igualmente aplicable a la modificación de condensados de fenol-aldehído en los que el constituyente fenólico es un homólogo del fenol, por ejemplo, cresol, xilenol, etc.

345162



La cantidad de estireno empleada se encuentra entre 5 y 70 partes en peso por cada 100 partes de fenol.

5. Para productos de las mejores cualidades, esta proporción se halla comprendida entre 10 y 40 partes.

Un aumento en la concentración de estireno tiene por resultado una resina que cura más despacio y está menos reticulada.

10. La concentración del aceite secante (aceites tung, de oiticica, de ricino, de linaza, etc.) es de 10 a 150 partes en peso, preferiblemente 50 a 80 partes por cada 100 partes de fenol.

Un aumento en la concentración de este aceite da una resina más flexible.

15. La concentración de aldehído depende de las propiedades deseadas en el producto final y de las concentraciones de estireno y de aceite secante empleadas.

20. Ordinariamente, los productos más modificados con estireno y aceite secante requieren menos aldehído.

En la invención se emplea de 15 a 55 partes de aldehído, preferiblemente 25 a 35 partes por cada 100 partes de fenol.

25. Además del formaldehído se pueden utilizar aldehídos, como acetaldehído, furfural, etc.

345 162



En una variante de la invención se puede alterar el orden de adición de los reactivos cargando una parte o todo el aldehído antes de la reacción del aceite secante, pero los productos obtenidos de esta manera suelen ser menos resistentes a los disolventes.

5.

La reacción es llevada a cabo a un pH de menos de 5,0 acidez que también puede ser obtenida por medios equivalentes al ácido sulfúrico, tales como el ácido toluensulfónico, BF_3 , AlCl_3 , entre 25 y 145°C. Es preferible mantener estas condiciones durante unos 30 minutos después de haber adicionado el estireno a fin de obtener una reacción completa.

10.

La reacción con el aceite secante es llevada a cabo a 150-180°C durante 0,5 a 5 horas. La del aldehído es conducida a 70-110°C hasta un punto de goma seca de 2 a 60 segundos a 200°C.

15.

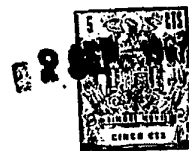
Si se desea que el producto sea termoendurente, al menos una parte de la reacción del aldehído es realizada en condiciones básicas o sea a un pH superior a 5,0 obtenido, por ejemplo, mediante 4 a 8%, con respecto al peso del fenol, de hexametilentetramina, amoniaco, trietanolamina, etc.

20.

Las resinas fenólicas de la presente invención pueden ser deshidratadas total o parcialmente, según las aplicaciones deseadas. También se les puede añadir uno o varios disolventes orgánicos para formar barnices de viscosidades Oswald de 300 a 400 cps a 25°C, los cuales pueden ser empleados para impregnar hojas fibrosas, tales

25.

345 162



como papel de celulosa o de amianto, telas de algodón, etc., y especialmente papel celulósico de calidad eléctrica, en cuyo caso el material, eventualmente preimpregnado con una proporción menor de una resina fenólica líquida y

5. de bajo peso molecular, es impregnado hasta un contenido total de resina aproximadamente 55-65%, y curado a 130-180°C bajo presiones de 70 a 175 Kg/cm², para formar laminados de características no alcanzadas hasta la fecha con el empleo de impregnantes resinosos a base de cresol.

10. Como que los productos de la invención pueden variar desde resinas duras, fuertemente reticuladas, hasta resinas blandas, con pocos enlaces transversales, e incluso hasta resinas no reactivas, del tipo novolac, así como desde productos relativamente quebradizos hasta muy
15. flexibles, las resinas de la invención pueden ser utilizadas en muchas otras aplicaciones, por ejemplo para elementos de fricción, abrasivos revestidos, compuestos de moldeo, recubrimientos superficiales, adhesivos, etc., en las cuales pueden ser modificadas por las adiciones con-
20. vencionales, como cargas, plastificantes, estabilizadores, retardadores de llama, etc.

25. Serán independientes del alcance de la invención los detalles accesorios y demás características que no alteren su esencialidad, tales como los medios y aparatos utilizados en la puesta en práctica de la misma, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las siguientes reivindicaciones.

345 162

N O T A



Se reivindica como objeto de la presente patente de introducción :

5. 1. Procedimiento para la obtención de resinas fenólicas, caracterizado por el hecho de hacer reaccionar 100 partes en peso de un fenol 5-70 partes en peso de estireno, a 25-145^oC y bajo condiciones acídicas, hacer reaccionar el producto obtenido con 10-150 partes en peso de un aceite secante vegetal, a 150-180^oC y bajo condiciones acídicas, y hacer reaccionar el producto de esta última
10. reacción con aproximadamente 15-55 partes en peso de un aldehído, a 70-100^oC y bajo condiciones básicas, hasta alcanzar un punto final de goma seca de 2-60 segundos a 200^oC.
15. 2. Procedimiento para la obtención de resinas fenólicas, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el aldehído es formaldehído.
20. 3. Procedimiento para la obtención de resinas fenólicas, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el estireno está presente en la proporción de 10-40 partes en peso, el aceite secante vegetal en la proporción de 50-80 partes en peso, y el aldehído de 25-35 partes en peso.
25. 4. Procedimiento para la obtención de resinas fenólicas, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el producto resultante es disuelto en



345162

un solvente orgánico hasta una viscosidad Oswald de 300-400 cps a 25°C.

5. Procedimiento para la obtención de resinas fenólicas, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que el aceite secante es aceite tung.
6. Procedimiento para la obtención de resinas fenólicas.

La presente memoria consta de doce hojas foliadas escritas a máquina por una sola cara.

Barcelona, 2 de septiembre de 1967.

Jaime CONANGUIA SROMÍ

p.a.