

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
Clase C08
SUBCLASE G

371935

P.- 42.895

Case PLB 2561 - BP
Chemicals (U.K.)
Limited

21 OCT. 1969

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de BP CHEMICALS (U.K.) LIMITED

entidad / ~~de nacionalidad~~ británica

con domicilio en Britannic House, Moor Lane, Londres,
Inglaterra.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA RESINA
DE NOVOLACA MODIFICADA POR CAUCHO"
(Clase Internacional C08g)

17.10.69

- 1 -



Esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de resinas modificadas, más particularmente a la preparación de resinas de novolaca modificadas con caucho.

5 Se han preparado resinas de resol modificadas con caucho añadiendo látices de caucho a mezclas de reacción de resol, preparándose las resinas de resol por la reacción de un aldehído con un fenol en condiciones alcalinas.

10 Las resinas de novolaca se preparan usualmente haciendo reaccionar un aldehído y un fenol en condiciones ácidas, y dado que, como se sabe, los látices de caucho son inestables en condiciones ácidas, no se han preparado resinas de novolaca modificadas con caucho por el método
15 utilizado para las resinas de resol. Dichas resinas se han preparado hasta ahora mediante las etapas laboriosas y lentas de laminación, mezclado o molienda del caucho sólido con la resina de novolaca. En estas condiciones, es difícil obtener una resina que tenga el caucho dispersado
20 uniformemente en su masa.

 Se han preparado también resinas de novolaca modificadas con caucho disolviendo la resina y el caucho en un disolvente mutuo y evaporando el disolvente en una etapa posterior. Este método presenta la desventaja de ser
25 lento y relativamente caro. Es lento porque el caucho tiende a disolverse lentamente en el disolvente, y es caro en virtud del disolvente utilizado y perdido a lo largo del procedimiento.

 Se ha encontrado ahora sorprendentemente que utilizando ciertos látices de caucho y una mezcla de reacción
30

37 19 35

2103799

de novolaca, se obtienen resinas modificadas con caucho satisfactorias por un procedimiento que es considerablemente más rapido y más económico que los considerados hasta ahora.

5 La presente invención es un procedimiento para la preparación de resina de novolaca modificada con caucho que comprende dejar que un aldehído y un exceso molar de fenol reaccionen bajo condiciones de reacción de novolaca en presencia de un látex de un caucho de policloropreno.

10 Látices de policloropreno adecuados son dispersiones de 2-cloro-1,3-butadieno polimerizado en agua que contiene agentes dispersantes y estabilizantes.

15 El fenol puede ser uno o una mezcla de los fenoles comúnmente utilizados en la producción de resinas de novolaca, por ejemplo un fenol, un cresol, un xilenol o un naftol. El fenol (C_6H_5OH) es el fenol preferido.

20 El aldehído puede ser uno o una mezcla de los aldehídos que se sabe dan resinas de novolaca satisfactorias, p. ej., formaldehído, acetaldehído y benzaldehído. Se prefiere el formaldehído, y se utiliza comúnmente en forma de paraformaldehído o de una solución acuosa de formaldehído, p. ej., formalina.

25 Las condiciones de reacción empleadas son las conocidas para la producción de resinas de novolaca, es decir que el fenol debe estar presente en un exceso molar, por ejemplo en un exceso de 0,1 a 50% molar, el pH al menos durante la reacción inicial fenol/aldehído debería ser menor de 7, por ejemplo de 6,9 a 1, y la temperatura debería estar comprendida preferiblemente entre 50° y 200°C.

30 Por ejemplo, se prepara una novolaca típica calen

371935



tando a reflujo fenol con formalina en una relación molar de 1 mol de fenol por cada 0,9 moles de formaldehido utilizables y en presencia de aproximadamente 1-5% en peso de un catalizador ácido, p. ej., ácido oxálico acuoso, siendo la temperatura de reflujo aproximadamente 95°-100°C. Ejemplos de ácidos alternativos que pueden utilizarse convenientemente son los ácidos sulfúrico, clorhídrico, fosfórico, nítrico, fórmico y acético.

En el procedimiento de la presente invención, el látex de caucho se puede añadir antes o durante la reacción del aldehido con el fenol. Es preferible, sin embargo, añadir el látex de caucho durante la reacción fenol/aldehido y hacia el final de la misma, p. ej., cuando solo queda aproximadamente 2% en peso de formaldehido sin reaccionar presente en la mezcla de reacción. Por otra parte, puede encontrarse ventajoso cambiar el pH de la mezcla de reacción fenol/aldehido al campo alcalino una vez que el contenido de formaldehido libre es menor de 2% en peso y antes de la adición del látex. Puede encontrarse también ventajoso añadir más estabilizadores al látex antes de la adición del látex a la mezcla de reacción fenol/aldehido. Cuando la reacción se ha completado, la fase líquida del látex se puede separar por cualquier medio conveniente, p. ej., por destilación a presión reducida.

Las resinas de novolaca modificadas con caucho producidas por el procedimiento de la presente invención contienen preferiblemente de 1,0 a 30% en peso de caucho de policloropreno. Esto corresponde a añadir a la mezcla de reacción de novolaca aproximadamente de 5 a 150 partes en peso seco de caucho como látex por cada 100 partes de

371935



formaldehído utilizadas en el procedimiento de la presente invención.

5 El procedimiento de la presente invención produce, después de la separación de las materias volátiles, resinas de novolaca sólidas en las cuales la dispersión de caucho es particularmente uniforme, estando la resina prácticamente exenta de aglomeraciones de caucho.

Las ventajas del presente procedimiento sobre los procedimientos de la técnica anterior son:

10 (i) Economía de tiempo

El procedimiento de la invención produce una resina de novolaca modificada con caucho prácticamente en el mismo tiempo que requiere la preparación de una resina de novolaca sin modificar.

15 (ii) Dispersión uniforme del caucho en la resina

La uniformidad de dispersión se patentiza fácilmente observando el aspecto de la resina modificada.

(iii) Las resinas tienen propiedades de "fluidez en caliente" satisfactorias

20 La aptitud para fluir cuando se calientan en condiciones de moldeo es mucho mejor para las resinas de la presente invención, cuando se comparan con las resinas modificadas con caucho obtenidas a partir de una técnica de laminación/mezclado.

25 (iv) Comodidad

El procedimiento es sencillo y no requiere equipo especializado alguno.

Las resinas modificadas con caucho producidas por el procedimiento de la presente invención pueden mezclarse con los agentes de curado usuales para resinas fenó-

371935



licas, por ejemplo hexametilentetramina o paraformaldehido para dar, por calentamiento, resinas termoendurecibles. Se pueden añadir también a la resina modificada con caucho si se desea, agentes de curado para el caucho, p.ej., óxi-
5 do de zinc, azufre y aceleradores.

Pueden añadirse a las resinas modificadas con caucho cargas convencionales inorgánicas u orgánicas para producir composiciones de moldeo.

Las resinas modificadas con caucho están más plastificadas, y son más flexibles y/o resistentes al cho-
10 que que las resinas de novolaca sin modificar, siendo particularmente útiles, por ejemplo, como resinas aglutinantes en la fabricación de elementos de fricción tales como forros para frenos y guarniciones de embrague.

15 La invención se ilustra ulteriormente por los Ejemplos que siguen:

Ejemplo 1.

Se cargaron los siguientes materiales a un matraz provisto de un condensador de reflujo, termómetro y agita-
20 dor.

Fenol (1880 gramos), formalina al 37% (1460 gra-
mos), y ácido oxálico (10 gramos disueltos en 40 gramos de
agua). Se calentó la mezcla a reflujo y se mantuvo a reflu-
jo hasta que el contenido de formaldehido libre (determinado
25 con clorhidrato de hidroxilamina) fué menor de 2% (2,5 ho-
ras). Se aplicó enfriamiento, y cuando la mezcla se encon-
tró a 90°C, se incorporó a la carga látex de Neopreno 950[±]
(376 gramos) en una corriente constante a lo largo de 10
minutos. Se destiló la mezcla a presión reducida (20 mm.
30 de mercurio) hasta una temperatura final de la resina de

371935



145°C para deshidratar la resina. Se vertió entonces ésta y se endureció por enfriamiento, convirtiéndose en un sólido (2200 gramos) de punto de reblandecimiento (anillo y bola) de 98°C. La resina se pudo curar a una forma insoluble e infusible por calentamiento a 150°C, con adición

5 de un 10% de hexamina.

Ejemplo 2.

Se cargaron los siguientes ingredientes en un matraz provisto de un condensador de reflujo, termómetro y agitador.

10

Fenol (1880 gramos), formalina (1460 gramos), y ácido oxálico (10 gramos) disueltos en 40 gramos de agua.) Se calentó la mezcla a reflujo hasta que se enturbió, y después durante 70 minutos más. Se enfrió a 60°C, y se

15 añadió Neopreno 842A* (460 gramos) en una corriente constante durante 10 minutos, de tal manera que el látex se disperse uniformemente en la mezcla. Se destiló la mezcla a presión reducida (25 mm. de mercurio) hasta una temperatura final de la resina de 145°C. La resina sólida (2231

20 gramos) tenía un punto de reblandecimiento (anillo y bola) de 103°C, y pudo endurecerse con hexamina.

* Neopreno 842A y Neopreno 950 son látices fabricados por E. I. Du Pont de Nemours and Company, y contienen aproximadamente 50% en peso de caucho. El látex 842A se describe como un látex de curado rápido para usos generales, emulsificado con resinato sódico, mientras que el látex 950 se describe como un tipo catiónico para usos generales, que tiene cloruro de tolil metil trimetil amonio

25 alcoholado como agente emulsificante.

30

37 10 35

21



La presente solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, con fecha 1 de Octubre de 1.968, bajo el número 46440/68, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial

5

REIVINDICACIONES

10

Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15

1.- Un procedimiento para la preparación de una resina de novolaca modificada por caucho, que comprende hacer reaccionar un aldehído y un exceso molar de un fenol bajo condiciones de reacción de novolaca, en presencia de un látex de caucho de policloropreno.

20

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el látex de caucho de policloropreno es una dispersión en agua de 2-cloro-1,3-butadieno polimerizado.

25

3.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el fenol es fenol (C_6H_5OH).

30

4.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el aldehído es formaldehído.

371935

30 SE



5.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el látex de caucho de policloropreno es agregado durante y hacia el fin de la reacción del aldehído con el fenol.

5 6.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el aldehído empleado es formaldehído y, son empleadas de 5 a 150 partes de peso en seco de un caucho de policloropreno por cada 100 partes en peso, de formaldehído.

10 7.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la resina resultante es mezclada con un agente de curación capaz de convertir la resina en un producto termoestable.

15 8.- Un procedimiento para la preparación de una resina de novolaca modificada por caucho.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se especifican.

La presente Memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 SEP. 1970

P.A.

Alberto de Eizaburu
por Poder

371935

26.9.1970