


Cas 28/69

SECCION
CLASIFICACION
CLASE <u>C.08</u>
SUBCLASE <u>G</u>



386080

386080

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

386080

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN CONTÍNUA DE RESINAS FENOLICAS" a favor de la firma italiana SOCIETA ITALIANA RESINE S.p.A., residente en MILAN (Italia)
Via Grazioli 33.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento y una instalación para la fabricación continua de resinas fenólicas del tipo de las novolacas.

Es ya bien sabido que las resinas fenólicas del tipo de las novolacas se producen a base de un fenol y un aldehído (normalmente, fenol y formaldehído) en presencia de un catalizador ácido y con la relación de aldehído/fenol inferior a 1.

En los procedimientos discontinuos, el fenol, el aldehído y el catalizador, en las proporciones deseadas, se

386080-2000-470



cargan en un reactor apropiado y después se lleva la mezcla hasta una temperatura entre 80 y 160°C y se mantienen estas condiciones hasta que la cantidad de monómeros libres presentes se ha reducido hasta un nivel bajo.

5. La resina resultante se recupera luego de los productos de condensación y se granula.

No obstante, este procedimiento tiene los inconvenientes inherentes a los métodos discontinuos, por el desperdicio de tiempo de elaboración y la posibilidad de

10. que, en tandas diferentes, puedan resultar productos de características distintas, aún dejando aparte el gran número de operarios que se necesitan.

Por estos motivos, se han realizado intentos para producir resinas fenólicas del tipo de las novolacas en procedimiento continuo; en otras palabras, suministrando continuamente los reactivos y descargando continuamente las resinas de novolaca producidas.

15. En efecto, normalmente, un proceso continuo, comparado con un proceso discontinuo, proporciona mayor rendimiento en un tiempo determinado por unidad de volumen útil del reactor, mayor potencial para la automatización de la fábrica y mayor constancia en las características del producto obtenido.

20. Sin embargo, muchas dificultades han impedido hasta ahora perfeccionar procedimientos ventajosos para fabricar
- 25.



de manera continua resinas fenólicas del tipo de las novolacas.

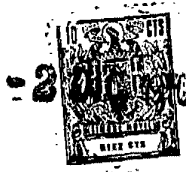
5. En particular, aunque se actua con una relación molar de formaldehído:fenol inferior a 1, se obtienen productos de condensación en los que existe cierto grado de reticulación, lo que reduce y a veces incluso elimina las características de termoplasticidad que se esperan de las resinas fenólicas del tipo de las novolacas.

10. En todo caso, aún en las condiciones más favorables, los productos obtenidos por los procedimientos continuos de la práctica anterior tienen características físico-químicas que son inferiores a las de los productos que pueden obtenerse por los métodos intermitentes usuales.

15. Un objeto del invento que aquí se expone es proporcionar un procedimiento para la fabricación continua de resinas fenólicas del tipo de las novolacas, dotadas de altas propiedades fisicoquímicas y fundamentalmente desprovistas de reticulación.

20. Otro objeto de este invento es proporcionar un tipo de instalación apto para fabricar tales resinas. Otros objetos del invento resultarán evidentes de la descripción que sigue.

25. El procedimiento que constituye el objeto de este invento consiste fundamentalmente en suministrar de manera continua el fenol, el aldehído y el catalizador ácido a la



386080

5. entrada de un reactor agitado que tiene alta relación de longitud a diámetro y en efectuar la reacción condensadora en una solución acuosa, en condiciones de temperatura y presión reguladas y manteniendo la masa reaccional dentro de los límites de concentración que se expondrán más adelante.

10. El producto de la condensación, que contiene pequeñas cantidades de monómeros sin reaccionar, se recupera luego a la salida del reactor y se somete a tratamientos de eliminación de agua, secamiento y granulación.

15. Según el procedimiento de este invento, la producción de resinas fenólicas de novolaca utiliza reactores de forma vertical alargada; en otras palabras, reactores con alta relación de longitud a diámetro. Más particularmente, esta relación se mantiene entre 5:1 y 30:1.

De preferencia, se utilizan torres cilíndricas, a la cima de las cuales se suministran los reactivos y el catalizador y en las que luego se agita la mezcla reaccional a medida que fluye hacia la base del reactor.

20. El sistema y la intensidad de agitación han demostrado ser extremadamente importantes para la calidad del producto.

25. Así, por ejemplo, cuando se utilizan agitadores de turbina, en particular los relativamente rápidos, de unas 100 revoluciones por minuto., se obtienen, a igualdad de todas



las demás condiciones, productos de reacción reticulados junto con cantidades considerables de fenol sin reaccionar.

- Según el procedimiento de este invento, se logran resultados particularmente satisfactorios cuando la masa que
5. se halla en el reactor se agita principalmente en dirección que forme ángulo recto con el eje vertical del reactor, recurriendo, por ejemplo, a agitadores de palas orientadas o similares y manteniendo de preferencia una velocidad del agitador entre 20 y 50 r.p.m.
10. Estas condiciones dan por resultado la homogeneización suficiente de los productos en el reactor, al mismo tiempo que se evitan los fenómenos indeseables ocasionados por la agitación excesiva y la remixturación de la mezcla reaccional.
15. Según otro aspecto fundamental del procedimiento de este invento, la concentración de la mezcla reaccional en la fase acuosa se mantiene en todo momento igual o inferior al 75% en peso y de preferencia está comprendida entre 50 y 65% en peso.
20. La expresión "concentración de la mezcla reaccional" se entiende que significa la suma de las concentraciones de reactivos en el momento del suministro.
- En efecto, se ha comprobado que con concentraciones superiores a las indicadas aparecen inconvenientes considerables, en particular niveles bajos de fluidez y porcentaje muy
25. elevado de fenol libre.



1970

386080

Por otra parte, no se prefiere actuar con concentraciones inferiores al 50% en peso aproximadamente, por los rendimientos menores y las pérdidas de producto ocasionadas por la solubilización. Para mantener tales concentraciones,

5. debe regularse la cantidad de agua suministrada con los reactivos y los catalizadores de reacción. Para obtener resinas fenólicas del tipo de las novolacas que se ajustan a las especificaciones deseadas, es también esencial efectuar la condensación a temperaturas de 120 a 150°C en la parte superior del reactor, para obtener menos del 4,5% en peso de formaldehído no reaccionado en la mezcla reaccional.
- 10.

El final de la reacción, en la parte baja del reactor, se efectúa a temperaturas entre 95 y 130°C. En la práctica, la actuación con las concentraciones mencionadas

15. permite regular las condiciones para mantener en la parte superior del reactor temperaturas entre 120 y 150°C, valiéndose de las propiedades exotérmicas de la reacción de condensación.

- En la parte del fondo es normalmente necesario
20. derivar el calor de la reacción para que la temperatura se mantenga dentro de los límites deseados.

- Con el fin de evitar que hierva la mezcla reaccional, el procedimiento de este invento recurre al uso de presiones superiores a la del ambiente y de preferencia
25. entre 8 y 20 kg/cm².

= 7 =



386080

En las condiciones descritas, la base del reactor de una mezcla que tiene menos del 10% en peso de fenol libre cuando los tiempos de reacción se mantienen entre 8 y 18 minutos.

5. Luego, por decantación, se separa del producto de la reacción la mayor parte del agua y se recupera el residuo por destilación, preferentemente empleando la técnica de capa delgada. Por último, se granula la resina por los métodos corrientes.
10. Según el procedimiento de este invento, en la fabricación de resinas fenólicas del tipo de las novolacas se prefiere el fenol, aunque es posible utilizar los derivados de éste, como por ejemplo los cresoles, los xilenoles, los fenoles alquílicos y los fenoles arílicos.
15. De las composiciones aldehídicas, se prefiere el formaldehído, que puede usarse bien en solución acuosa (formalina), bien en forma de polímeros de peso molecular bajo (paraformaldehído) o aún en forma de sustancias capaces de desprender formaldehído en las condiciones en que se realiza el proceso.
20. El suministro al reactor se regula también de modo que la relación molar de aldehído:fenol sea inferior a 1:1 y preferentemente se halle entre 0,4: y 0,9:1.

Los catalizadores utilizados en la reacción de condensación pueden ser ácidos orgánicos o inorgánicos que tengan una constante de disociación de ácido (o una constante de
- 25.



386080

disociación de ácido primario en el caso de los ácidos poli-
básicos) superior a $1,7 \times 10^{-5}$ aproximadamente. Es posible
utilizar para este fin el ácido maléico, el ácido fórmico,
el ácido cítrico, el ácido acético, el ácido clorhídrico,
5. el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico y, con preferencia,
el ácido oxálico.

Los catalizadores se añaden preferentemente, para
los fines de este invento. en cantidades de 0,1 a 5,0% en
peso respecto al compuesto fenólico aportado.

10. Procediendo de acuerdo con el procedimiento de
este invento es posible, no solo beneficiarse de las ventajas
derivadas de una elaboración continua, sino obtener resinas
fenólicas del tipo de las novolacas flúidas que estén funda-
mentalmente exentas de productos en estado de reticulación,
15. que tengan contenido escaso de monómeros sin reaccionar y
que presenten características que sean constantes en rela-
ción al tiempo.

El significado de este invento se ilustra a conti-
nuación con mayor detalle recurriendo a los ejemplos que
20. siguen, los cuales sin embargo no implican ninguna limitación
para el invento.



386080

EJEMPLO 1

Se utiliza un reactor tubular ala con una relación de altura:diámetro igual a 12,1 y provisto de un agitador del tipo de palas capaz de girar a 30 revoluciones por minuto.

5. A la cima del reactor, por tres conductos separados, se aporta fenol al 90%, formaldehido al 36% y ácido oxálico al 4%, de modo que la relación molar de formaldehido:fenol:ácido oxálico sea igual a 0,81:1:0,0086 y la
10. concentración de la solución acuosa de los reactivos en el reactor sea igual al 58% en peso. La temperatura de los reactivos en el momento de la introducción es igual a la del ambiente. El reactor se caracteriza también por una presión de 12 kg/cm², mientras que la temperatura en su parte
15. superior es de 130 a 150°C.

En la zona inferior de enfriamiento, la temperatura se mantiene entre 95 y 110°C por medio de un fluido cambiador de calor, situado en una camisa externa.

- Después de un tiempo de contacto de 13 minutos, se
20. obtiene un condensado que contiene 5,7% de fenol libre y 3% de formaldehido libre, sin ningún fenómeno ^{de} remixtura-ción en el medio reaccional.

Después de haber eliminado el agua del condensado, en su mayoría por decantación, y recuperando el residuo por



386080

destilación a través de un evaporador de mallas, se obtiene una resina fenólica del tipo de las novolacas que, una vez triturada, presenta un intervalo de punto de fusión, determinado por el método capilar, de 69 a 71°C y un contenido de fenol libre igual al 2,5%.

5.

Una muestra de esta resina mezclada con 8% de hexametilentetramina tiene, a 150°C, un tiempo de fraguado de 140 segundos aproximadamente y una fluidez, medida como velocidad de fluencia a 125°C sobre un plano inclinado en

10.

64°, de 84 mm aproximadamente.

EJEMPLO 2

Se realiza el procedimiento en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, pero con una relación molar de formaldehído:fenol:ácido oxálico de 0,86:1:0,0086.

15.

El resultado es un condensado que contiene 5,5% de fenol libre y 3,2% de formaldehído libre.

20.

Después de eliminar el contenido de agua, se obtiene una resina fenólica termoplástica que, una vez molida, presenta un intervalo de punto de fusión de 69 a 71°C, determinado por el método capilar, y un contenido de fenol libre igual al 2,8%.

Una mezcla de esta resina, mezclada con 8% de hexametilentetramina, presenta a 150°C un tiempo de fraguado



386080

de 130 segundos aproximadamente y una fluidez de 78 mm aproximadamente, medida como el grado de fluencia a 125°C sobre un plano inclinado de 64°.

EJEMPLO 3

5. Se efectua el procedimiento en las mismas condiciones que en el Ejemplo 2, pero con una concentración de la solución acuosa de los reactivos en el reactor igual al 64%.
Se obtiene un condensado que contiene 5,9% de fenol libre y 3,1% de formaldehido libre.
10. Después de eliminar el contenido de agua, se obtiene una resina fenólica termoplástica que, una vez molida, presenta un intervalo de fusión de 69 a 71°C, determinado por el método capilar, y un contenido de fenol libre
15. igual al 2,5%.
Una muestra de esta resina, mezclada con 8% de hexametilentetramina, presenta un tiempo de fraguado a 150°C de 134 segundos aproximadamente y una fluidez de 64 mm aproximadamente, medida como grado de fluencia a 125°C
20. sobre un plano inclinado de 64°.



386080

EJEMPLO 4

Se realiza la operación en las mismas condiciones que en el Ejemplo 2, pero con una concentración de la solución acuosa de los reactivos en el reactor igual al 69%

5. El resultado es un condensado que contiene 6,1% de fenol libre y 3,6% de formaldehído libre.

10. Después de eliminar el contenido de agua, se obtiene una resina fenólica termoplástica del tipo de las novolacas, que, una vez molida, presenta un intervalo de fusión, determinado por el método capilar, de 70 a 72°C y un contenido de fenol libre igual al 4%. Una muestra de esta resina, mezclada con 8% de hexametilentetramina, presenta un tiempo de fraguado a 150°C de 128 segundos aproximadamente y una fluidez, determinada por el método usual, de 53 mm.

15. EJEMPLO 5

Se suministran a un reactor formaldehído, fenol y ácido oxálico procediendo como en el Ejemplo 1, pero con una concentración de la solución acuosa de los reactivos igual al 64%.

20. El reactor se caracteriza por una presión de 12 kg/cm² y, en su zona superior, por una temperatura comprendida entre 120 y 130°C, mientras que en la zona inferior de



1970

386080

enfriamiento la temperatura se mantiene dentro del intervalo de 100 a 120°C.

5. Además, el reactor cuenta con un agitador de turbina que garantiza la agitación regular a la velocidad de 100 r.p.m. Después de un tiempo de contacto de 13 minutos, se obtiene un condensado que contiene 19,3% de fenol libre y 7% de formaldehído libre.

Después de eliminar el agua, se obtiene una resina fenólica con un contenido de fenol libre igual al 5,8%.

10. La muestra de esta resina, mezclada con 8% de hexametilentetramina, presenta un tiempo de fraguado a 150°C de 128 segundos aproximadamente y una fluidez de 56 mm aproximadamente, medida como grado de fluencia sobre un plano inclinado en 64°, a 125°C.

15. EJEMPLO 6

Se efectua la operación en las mismas condiciones que en el Ejemplo 5, pero con una relación molar de formaldehído:fenol:ácido oxálico igual a 0,86:1:0,0086.

20. Se obtiene un condensado que contiene 17% de fenol libre y 7,3% de formaldehído libre.

Después de eliminar el contenido de agua, se obtiene una resina fenólica que, una vez molida, contiene fenol libre igual al 5,5% en peso.



1970

386080

Una muestra de esta resina, mezclada con 8% de hexametilentetramina, presenta un tiempo de fraguado a 150°C de 120 segundos aproximadamente y una fluidez de 40 mm aproximadamente.

5. EJEMPLO 7

Se efectua el experimento con intermitencia en un reactor provisto de agitador, al que se suministran fenol, formaldehido y ácido oxálico de tal modo que la relación molar sea igual a 0,86:1:0,0086 y la concentración de la solución acuosa de los reactivos en el reactor sea igual al 60%.

10.

Se calienta la mezcla a 100°C y se mantiene la temperatura a este nivel por 60 minutos. Luego se eleva la temperatura hasta 160°C mientras se elimina el agua.

15.

Se obtiene un condensado que contiene 8% de fenol libre y 6% de formaldehido libre. Después de eliminar el agua, se obtiene una resina fenólica que, una vez molida, muestra un intervalo de fusión de 68 a 70°C y un contenido de fenol libre igual al 5,3%.

20.

Una muestra de esta resina, mezclada con 8% de hexametilentetramina, presenta a 150°C un tiempo de fraguado de 128 segundos aproximadamente y una fluidez de 60 mm aproximadamente, medida como velocidad de fluencia sobre un plano inclinado en 64°, a 125°C.

386080

N O T A



Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 26.198-A/69 del 23 de Diciembre 1969.

5. 1. Un procedimiento para la fabricación continua de resinas fenólicas del tipo de las novolacas, fundamentalmente exentas de reticulación, que se caracteriza por:
 - suministrarse continuamente a la entrada de un reactor vertical alargado con una relación de longitud:diámetro entre 5:1 y 30:1, un compuesto fenólico, un aldehído, un catalizador ácido y agua, con la relación molar de aldehído:compuesto fenólico inferior a 1:1 y manteniendo la cantidad de monómeros a lo sumo en el 75% en peso respecto a la mezcla suministrada;
10. - efectuarse el procedimiento a temperatura comprendida entre 120 y 150°C en la parte superior del reactor y entre 95 y 130°C en la parte del fondo del reactor donde la reacción se termina, manteniendo la presión en el reactor por encima de la presión atmosférica y observando
15. tiempos de permanencia comprendidos entre 8 y 18 minutos, mientras se agita la mezcla reaccional principalmente en dirección que forme ángulo recto con el eje vertical del reactor;
- 20.





386080

- descargarse continuamente los productos de la reacción por la base del reactor;
- y granularse el producto resultante de la condensación después de haberlo secado.

5. 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por efectuarse el suministro de aldehído y compuesto fenólico en una relación de aldehído/compuesto fenólico entre 0,4 y 0,9:1 y por hallarse la cantidad de monómeros entre 50 y 65% en peso respecto a la mezcla aportada.

10.

3. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por mantenerse en el reactor presiones entre 8 y 20 kg/cm².

15.

4. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por elegirse el compuesto fenólico entre los cresoles, los xilenoles, los fenoles arílicos, los fenoles alquílicos y el fenol propiamente dicho.

20.

5. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por usarse en cantidad de aldehído el formaldehído, ya sea en solución acuosa (formalina), ya sea en forma de polímeros de peso molecular bajo o de sustancias capaces de desprender formaldehído en



386080

las condiciones de la reacción.

5. 6. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por usarse como catalizadores de la reacción ácidos inorgánicos u orgánicos que tengan una constante de disociación de ácido (o una constante de disociación de ácido primario en el caso de los ácidos polibásicos) superior a $1,7 \times 10^{-5}$, en cantidades entre 0,1 a 5% en peso respecto al compuesto fenólico aportado.
10. 7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por elegirse el catalizador ácido entre el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico, el ácido maleico, el ácido fórmico, el ácido cítrico, el ácido acético y el ácido oxálico.
15. 8. Un procedimiento para la fabricación continua de resinas fenólicas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 17 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 2 DIC. 1970

p. a. JAIME ISERN

P. P. ~~firmado por JOSÉ RODRÍGUEZ~~