

CAS 6/73

29 ABR 1974

Int. Cl.: C08F

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

25767

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

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a resinas fenólicas modificadas y al procedimiento para su preparación.

5. En particular la invención se refiere a resinas fenólicas modificadas especialmente adecuadas como ligantes para materiales minerales fibrosos.

10. En la técnica es muy difundido el empleo de resinas fenólicas como ligantes en la producción de manufacturados de naturaleza varia, en especial de paneles aislantes a base de lana mineral.

Para tal objeto se utilizan resinas fenólicas resólicas, normalmente en solución acuosa, mediante las



cuales se impregna el substrato fibroso.

A continuación se somete a la acción de la presión y del calor al objeto de endurecer la resina.

- Así se obtienen manufacturados dotados de buenas características químico-físicas, que sin embargo presentan el inconveniente relativo al hecho de que el color rojo-ambarino del ligante fenólico endurecido confiere a los propios manufacturados escasas características estéticas.
- 5.
10. Además, la coloración de la resina limita la gama de coloraciones que pueden conferirse a los manufacturados mediante adición de colorantes oportunos.
- Este inconveniente no es despreciable si se tiene en cuenta que muchos de tales manufacturados, por ejemplo los paneles aislantes a base de lana mineral, se utilizan en la edificación para el revestimiento de paneles.
- 15.
- Además mediante los ligantes fenólicos conocidos es a menudo difícil obtener una distribución perfectamente uniforme del ligante sobre las fibras minerales, dada la tendencia del propio ligante a formar grumos.
- 20.
- Todo esto es particularmente dañoso en cuanto comporta la formación de manufacturados, cuyo aspecto y características no son uniformes en todas las partes.
- 25.
- Por lo tanto, se ha sentido la necesidad de tener resinas fenólicas, adecuadas como ligantes para substratos fibrosos, que aparte de un color claro, fuesen asimismo fácil y homogéneamente dispersables en las fibras minerales.



Tales resultados deseables se obtienen mediante las resinas fenólicas modificadas de la presente invención, que se obtienen mediante un procedimiento que consiste esencialmente en poner en contacto, en un primer estadio de la reacción, el fenol y el formaldehído y en condensar en presencia de un catalizador básico y en hacer reaccionar luego, en un segundo estadio de la reacción, dicho producto de condensación con urea.

Se ha encontrado que operando en esta forma y en el ámbito de las condiciones que serán además descritas, se obtienen ante todo ligantes fenólicos modificados, que, después del endurecimiento, se dotan de color claro y en general de un color amarillo pajizo.

Es evidente que con resinas de tal género es posible, mediante la adición de colorantes oportunos, obtener manufacturados con una vasta gama de colores.

Además, las resinas fenólicas modificadas de la presente invención son fácilmente dispersables en las fibras minerales y privadas de cualquier tendencia a formar grupos.

Se infiere que es posible obtener manufacturados dotados de aspecto y características uniformes en todas las partes.

La dispersión fácil y homogénea de la resina en las fibras comporta además una economía de la propia resina y la obtención de manufacturados dotados de características químico-físicas mejoradas.

Según el procedimiento de la presente invención se pone en contacto, en un primer estadio de la reacción,



formaldehido y fenol, en ambiente acuoso y en presencia de un catalizador básico,

- Más particularmente, se utilizan relaciones molares entre el fenol y el formaldehido comprendidas en el intervalo de valores de 1/1,1 a 1/2,5, prefiriéndose los valores alrededor de 1/1,85.
- 5.

- Los catalizadores adecuados para el objeto están constituidos por los hidratos alcalinos o alcalinotérreos que se utilizan en cantidad de 0,3 a 4,0% en peso respecto al fenol.
- 10.

Los mejores resultados se obtienen con cantidades de catalizador básico del orden de 0,5% en peso respecto al fenol.

- Los catalizadores preferidos son los hidratos de litio, sodio, potasio, calcio, magnesio y bario.
- 15.

- Según el procedimiento de la presente invención, el fenol y el formaldehido se hacen reaccionar a una temperatura comprendida en el intervalo de valores de 30° a 70°C y por un tiempo tal para tener una cantidad de formaldehido libre de 7 a 9% en peso respecto a la masa de reacción.
- 20.

- Para tal objeto se utilizan tiempos de reacción que, para temperaturas del orden de 55-65°C, están comprendidos normalmente en el intervalo de valores de 6 a 18 horas.
- 25.

El producto de reacción así obtenido se hace reaccionar con urea en un segundo estadio de reacción.

Más en particular, se realizan los objetos de la presente invención cuando las relaciones molares entre



la urea adicionada y el formaldehido no reaccionado en el primer estadio de la reacción, están comprendidas en el intervalo de valores de 1/0,8 a 1/2,3.

5. Las temperaturas de reacción del segundo estadio están comprendidas en un intervalo de valores de 30° a 90°C y se procede hasta la obtención de un producto completamente compatible con agua.

10. Para este objeto se mantienen tiempos de reacción de 5 a 30 minutos, y tales para reducir el formaldehido libre a valores inferiores a 3% en peso.

Los productos de la reacción que así se obtienen poseen características en los siguientes intervalos de valores:

| | | |
|-----|--------------------------------------|-------------|
| | Seco (% en peso) | 45 - 50 |
| 15. | Densidad a 25°C (g/ml) | 1,10 - 1,20 |
| | Viscosidad en Vaso Ford nº 4 a 25°C | 11" - 13" |
| | Compatibilidad con agua por lo menos | 1 : 6 |
| | Formaldehido libre (% en peso) | 0,5 - 2 |

20. Tales resinas no dan lugar a turbideces o precipitaciones de sólidos a las temperaturas de 5 a 20°C.

El color de la resina fenólica modificada de la presente invención resulta más claro que el de los resoles normales.

25. La diferencia de color se confronta en cualquier forma sobre los productos endurecidos que son amarillo pajizo para las resinas de la solicitud y rojo ambarino para los resoles conocidos.

Los ligantes fenólicos modificados de la presente invención se han descrito como los productos de la



reacción entre el fenol, el formaldehído y la urea.

- Además se realizan aún los objetos de la presente invención cuando el fenol es substituído, en todo o en parte, con cantidades equivalentes de otros fenoles como el cresol y el xilenol.
- 5.

Asimismo, el formaldehído puede ser alimentado en el ambiente de reacción como solución acuosa, o bien en forma de polímeros inferiores como el paraformaldehído, o en forma de sustancias que liberan formaldehído.

- Por último, la urea puede ser substituída en todo o en parte por cantidades equivalentes de compuestos como melamina y diciandiamida.
- 10.

En los ejemplos experimentales que siguen se opera en la forma siguiente.

- En un matraz provisto de agitador, termómetro y refrigerante a reflujo se cargan el fenol, el formaldehído y el catalizador básico,
- 15.

- Se calienta cautelosamente a 50°C ó 60°C y se mantiene esta temperatura hasta que la mezcla de reacción tiene un contenido en formaldehído libre de valores en el intervalo de 7 a 9% en peso.
- 20.

- En este momento se adiciona la urea, aparte de agua, se homogeniza y se calienta cautelosamente hasta 70°C. Se mantiene a esta temperatura por un tiempo de 5 a 10 minutos y luego se enfría.
- 25.

El producto obtenido se presenta en cada caso como solución límpida a 20°C, completamente compatible con agua.

En los ejemplos que siguen las partes se dan en

29 ABR



peso.

EJEMPLO 1

5. Se cargan fenol (370 partes), formaldehido acuoso al 36% en peso (604) e hidrato sódico acuoso al 50% en peso (4,6).

Se condensa a 50°C en el primer estadio de la reacción. En el segundo estadio se hace reaccionar después de adición de urea (119 partes) y agua (9).

10. Se obtiene una resina que tiene las características siguientes:

Seco (% en peso) = 46

Densidad a 25°C (g/ml) = 1,150

Viscosidad a 25°C en vaso Ford nº 4 (segundos) = 11

Compatibilidad libre (% en peso) = 1,5

15. Ejemplo 2

Se cargan fenol (370 partes), formaldehido acuoso al 50% en peso (437), hidrato sódico acuoso al 50% en peso (4,6).

20. Se condensa a 50°C en el primer estadio de la reacción. En el segundo estadio se hace reaccionar después de adición de urea (119 partes) y agua (166).

Se obtiene una resina que tiene las características siguientes:

Seco = 45,5

25. Densidad = 1,145

Viscosidad Ford = 11"

Compatibilidad con agua = completa

Formaldehido libre = 1,3.

Ejemplo 3

29 ABR.



Se cargan fenol (370 partes), formaldehido acuoso al 50% en peso (437), hidrato sódico acuoso al 50% en peso (12).

5. Se condensa a 50°C en le primer estadio de la reacción. En el segundo estadio se hace reaccionar después de adición de urea (119 partes) y agua (166).

Se obtiene una resina que tiene las características siguientes:

Seco = 46

10. Densidad = 1,151

Viscosidad Ford = 11

Compatibilidad con agua = completa

Formaldehido libre = 1,4

EJEMPLO 4

15. Se cargan fenol (370 partes), formaldehido acuoso al 50% en peso (380), hidrato de sodio acuoso al 50% en peso (4,6).

20. Se condensa a 50°C en el primer estadio de la reacción. En el segundo estadio se hace reaccionar después de adición de urea (119 partes) y de agua (166).

Se obtiene una resina que tiene las características siguientes:

Seco = 45

25. Densidad = 1,143

Viscosidad Ford = 11

Compatibilidad con agua = completa

Formaldehido libre = 1,4

Ejemplo 5

Se cargan fenol (370 partes), formaldehido acuoso



so al 50% en peso (470), hidrato de sodio acuoso al 50% en peso (4,6).

5. Se condensa a 60°C en el primer estadio de la reacción. En el segundo estadio se hace reaccionar después de adición de urea (119 partes) y agua (166).

Se obtiene una resina que tiene las características siguientes:

- Seco = 46,2
Densidad = 1,163
10. Viscosidad Ford = 11
Compatibilidad con agua = completa
Formaldehido libre = 1,3.

Ejemplo 6

15. Se cargan fenol (370 partes), formaldehido acuoso al 50% en peso (380), hidrato de sodio acuoso al 50% en peso (4,6).

Se condensa a 60°C hasta formaldehido libre inferior a 5% en peso, luego se enfría y se diluye con agua.

20. Así se obtiene una resina que tiene las características siguientes:

- Seco = 46
Densidad = 1,162
Viscosidad Ford = 12
25. Compatibilidad con agua = completa
Formaldehido libre = 3

Ejemplo 7

Las resinas preparadas como se ha descrito en los ejemplos 1 a 6 se diluyen con agua hasta un contenido



en seco del 15-20%.

Se rocian las soluciones sobre fibra de lana de roca, preparadas en forma de colchón, de modo que sobre las fibras permanezca el 5-6% de resina seca.

5. Luego se hace pasar por un horno mantenido a 250-300°C donde se evapora el agua y se provoca la reticulación de la resina.

A la salida del horno, el panel de fibra es suficiente blando y rígido.

10. Los paneles obtenidos utilizando la resina de los ejemplos 1 a 5 tienen un aspecto perfectamente homogéneo y presentan un color amarillo claro pajizo.

El panel obtenido utilizando la resina del ejemplo 6 presenta un aspecto suficientemente uniforme, pero el color es rojo ambarino.

15.

- . . -

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 23968-A/73 del 11 de Mayo de 1973.

20. 1. Procedimiento para la preparación de resinas fenólicas modificadas, adecuadas como ligantes para materiales fibrosos minerales, caracterizado porque en una primera fase de su realización, se constituye una composición formada por fenol y formaldehído en relaciones molares de 1/1,1 a 1/2,5, en presencia de un catalizador básico, haciéndose reaccionar sus componentes a tempera-
- 25.

ME



5. turas en el intervalo de valores de 30^o a 70^oC, hasta un contenido de formaldehído libre de 7 a 9% en la masa de reacción; y en una segunda fase se hace reaccionar el producto descargado de la primera fase con urea, en una relación molar entre la urea y el formaldehído libre comprendida en el intervalo de 1/0,8 a 1/2,3, a temperaturas de 30^o a 90^oC, hasta un contenido en formaldehído libre inferior a 3% en peso.
10. 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en la primera fase de reacción se mantienen de preferencia relaciones molares entre fenol y formaldehído alrededor de 1/1,85.
15. 3. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en la primera fase de la reacción, los catalizadores están constituidos por hidratos alcalinos o alcalinotérreos en cantidad de 0,3 a 4,0% en peso respecto al fenol.
20. 4. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que como catalizadores se utilizan preferentemente los hidratos de litio, sodio, potasio, calcio, magnesio y bario.
25. 5. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en la segunda fase de reacción los tiempos de reacción se mantienen en valores de 5 a 30 minutos.
6. Procedimiento, según la reivindicación 1,

ME



caracterizado por el hecho de que el fenol opcionalmente es substituido todo o en parte con cantidades equivalentes de cresol o xilenol.

5. 7. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el formaldehído se alimenta en forma de solución acuosa, o en forma de polímeros inferiores como paraformaldehído, o bien en forma de sustancias que liberan formaldehído.

10. 8. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la urea se substituye opcionalmente todo o en parte con cantidades equivalentes de melamina o dicianidamida.

9. Procedimiento para la preparación de resinas fenólicas modificadas.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 12 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 29 ABR. 1974

p. a.

JAIMÉ LEEEN
P. A.

Firmado: JOSE L. MORÁ

ME