

5270

-4 MAR. 1975

P.- 59.760

9 JUL. 1976

CONCEDIDA

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.: C09K 3/10

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

entidad alemana

con domicilio en 6230 Frankfurt/Main 80, República  
Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA MASILLA  
ENDURECIBLE CON ACIDOS, QUE PROPORCIONA UNIONES  
RESISTENTES A LOS ALCALIS"  
(Clase Internacional C09d)

El invento concierne a masillas o mastiques endu  
recibles con ácidos, que poseen buena estabilidad frente  
a los álcalis, especialmente buena estabilidad temprana  
frente a los álcalis, que en calidad de aglutinante con-  
5 tienen resinas fenólicas. Es sabido utilizar resinas fe-  
nólicas del tipo de resol en calidad de aglutinantes para  
masillas endurecibles con ácido. Como otro componente de  
la masilla se utilizan habitualmente polvos finos para ma-  
sillas, que en lo esencial consisten en materiales de car-  
10 ga inertes y contienen los catalizadores necesarios para  
el endurecimiento, en forma de ácidos o de sustancias que  
desprenden ácidos, y eventualmente otras sustancias aditi-  
vas, tales como colorantes.

Los resoles fenólicos empleados para la prepara-  
15 ción de masillas endurecibles con ácidos se escogían has-  
ta ahora sólo desde el punto de vista de obtener un tiempo  
de endurecimiento lo más corto que fuese posible, pero no  
teniéndose en cuenta su pequeña estabilidad en almacena-  
miento. Esto, en muchos casos, es indeseable por razones  
20 económicas. Además, las masillas endurecibles con ácidos  
deben tener un tiempo para transformación lo más largo que  
sea posible, lo cual, no obstante, no podía lograrse, de-  
bido a que esto se opone al deseo de obtener un tiempo ne-  
cesario para el endurecimiento definitivo que fuese lo más  
25 corto posible.

Es muy desventajosa la falta de estabilidad frente a los álcalis, pero especialmente la falta de estabilidad temprana frente a los álcalis después del endurecimiento a la temperatura ambiente en el caso de las masillas endurecibles con ácidos conocidas, a base de los resoles fenólicos. Esta desventaja es debida a la estructura de las resinas fenólicas y es causada por su solubilidad en álcalis o por la de los productos de endurecimiento de las mismas insuficientemente reticulados. Como estabilidad temprana frente a los álcalis se entiende la estabilidad de los enmasillados frente a álcalis en un momento lo más temprano que sea posible, con el fin de poder poner en utilización con la mayor rapidez posible los objetos sometidos a tratamiento o que han sido producidos.

Ciertamente es sabido que la solubilidad de resinas fenólicas el álcalis se hace más pequeña cuando los grupos hidroxilo fenólicos son eterificados totalmente o de modo amplio. La eterificación se puede llevar a cabo con compuestos epoxídicos, por reacción con halogenuros de alcohol o de alqueno de acuerdo con la síntesis de Williamson o con sulfatos de dialcohol o diazometano, Los procedimientos conocidos tienen como misión obtener una reacción completa o amplia de los grupos hidroxilo fenólicos en las resinas fenólicas, pero no se refieren a masillas endurecibles con ácidos, ya que los resoles eterifi-

cados de este modo ya no se endurecen a la temperatura ambiente ni siquiera en presencia de elevadas concentraciones de ácido, y por lo tanto no son apropiados para masillas endurecibles con ácidos.

5           Es sabido además preparar resoles mixtos a base de fenol, alcoholfenol y formaldehído en presencia de catalizadores básicos. Estos no son apropiados como resinas para masillas a causa de su elevado grado de condensación; a causa de su elevado contenido de sustancias básicas tampoco pueden ser endurecidos con ácidos o no son endurecibles por faltarles grupos reactivos.

10

También es sabido endurecer conjuntamente mezclas de fenol metilolado y alcoholfenoles metilolados en proporciones aproximadamente equivalentes. No obstante, estos productos, incluso en presencia de ácidos, sólo pueden ser endurecidos totalmente en caliente, a saber a temperaturas de al menos 120°C, de manera que son inapropiados como resinas para masillas endurecibles en frío. Se ha descrito también la preparación de resoles a base de productos de reacción de fenol con estireno y formaldehído. Estas resinas son solubles en agua, pero tienen un fuerte contenido de álcalis. Por lo tanto, no son apropiadas para masillas endurecibles con ácidos.

15

20

Por un lado, las resinas fenólicas hasta ahora conocidas, susceptibles de ser empleadas para la preparación

25

de masillas endurecibles con ácidos, poseen la mayor parte de las veces sólo una insuficiente capacidad de almacenamiento y carecen de estabilidad frente a los álcalis, mientras que, por otro lado, las resinas fenólicas eterificadas no se endurecen o apenas se endurecen ya a la temperatura ambiente.

Estas dificultades son vencidas por el invento, que concierne a masillas de resinas fenólicas, cuyo componente de resol, antes de ser mezclado con el material de carga, es bien estable en almacenamiento, que tienen un tiempo para transformación prolongado y un tiempo de endurecimiento acortado, y que a la temperatura ambiente se endurecen con suficiente rapidez para formar masillas con muy buenas estabilidades frente a los álcalis y estabilidades tempranas frente a los álcalis.

Además de ello, se conservan las buenas propiedades de las masillas de resinas fenólicas hasta ahora utilizadas, por ejemplo su estabilidad frente a disolventes y ácidos no oxidantes o débilmente oxidantes. Estas tienen, además de ello, la propiedad de no poseer tendencia a contraerse ulteriormente después de la transformación o poseerla en un grado muy pequeño. Esta última propiedad es extraordinariamente importante, ya que sólo con ayuda de ella se hace posible la utilización de las masillas de resinas fenólicas para la producción de recubrimientos de

placas y revestimientos de paredes y muros.

Objeto del presente invento son masillas endurecibles con ácidos, que proporcionan uniones resistentes a los álcalis, y también un procedimiento para la preparación y el endurecimiento de las mismas, en el que A) mezclas de al menos un fenol metilolado y al menos un alcohol fenol metilolado, que antes de la metilolación es difuncional o trifuncional con respecto al formaldehído, son parcialmente eterificadas con utilización de un catalizador con efecto alcalino, B) el catalizador es eliminado y C) la resina resultante es disuelta en disolventes reactivos, es mezclada con un polvo fino para masillas, que contiene al menos una sustancia con efecto ácido, y a continuación es endurecida. Para conseguir resultados óptimos es ventajoso que los compuestos empleados para la preparación de la resina y para la preparación de la masilla se encuentren entre sí en determinadas relaciones. La proporción molar entre fenol y alcoholfenol debe encontrarse en este caso de 90:10 a 70:30, preferiblemente de 85:15 a 75:15, la proporción de equivalentes entre la suma de los fenoles y el reactivo eterificador debe encontrarse entre 99:1 y 80:20, preferiblemente entre 98:2 y 90:10, la proporción molar de la suma de los fenoles a formaldehído debe encontrarse entre 1:1 y 1:2,7, preferiblemente entre 1:1,3 y 1:2,2, y la proporción ponderal entre solución de resina y

polvo fino para masillas debe encontrarse entre 1:1 y 1:7, preferiblemente entre 1:1,5 a 1:5. Las soluciones de resina poseen un contenido de resina sólida de 50-90%, preferiblemente 70-85%.

5                    Como alcoholfenoles que son difuncionales o trifuncionales con respecto al formaldehído, se mencionan especialmente orto- o para-alcoholfenoles con cadenas rectas o ramificadas o radicales alcoholo cíclicos o aralcoholo, cuyos grupos alcoholo tienen de 1 a 20 átomos de carbono, tales como para-isopropil-, para-ter-butil-, para-iso-octil-, 10 para-isononil-, para-iso-dodecil-, orto-sec-butil-, orto-isononil-, orto-iso-dodecil-, para-ciclohexil-, así como 3,5-di-isopropil- y 3,5-di-isobutil-fenol. La expresión alcoholfenol abarca, por lo tanto, aralcoholfenoles tales como aductos de hidrocarburos vinilaromáticos con fenol. To 15 dos los alcoholfenoles pueden contener también cantidades secundarias de fenoles con mayor grado de alcoholación. Preferiblemente se hace uso de los fenoles sustituidos que tienen frente al formaldehído la misma velocidad de reacción o una similar a la que tiene el fenol. Esto ocurre especialmente con los aductos de hidrocarburos vinilaromáticos con 20 fenol, que consisten en mezclas de orto- y para-monoetilidén-fenil-fenol y pequeñas cantidades de (orto-, orto'-di-etilidén-fenil)-fenol y (orto-, para-di-etilidén-fenil)-fenol.

25                    Para la eterificación de los grupos hidroxilo fe-

nólicos pueden emplearse, por ejemplo, sulfatos de dialco  
hilo, tales como sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo,  
etc., diazometano, compuestos halogenados, que llevan un  
átomo de halógeno junto a un átomo de carbono alifático  
5 saturado y que no tienen ningún otro grupo reactivo, tales  
como por ejemplo halógenoalcoholes o halógenoalquenos ta  
les como cloruro de metilo, cloruro de metileno, cloruro  
de etilo, cloruro de ter.-butilo, cloruro de bencilo, di  
cloruro de xilileno, cloruro de alilo, 2,2-diclorodietiléter  
10 y otros, haciéndose reaccionar convenientemente sólo un  
átomo de halógeno en el caso de compuestos dihalogenados.  
Poseen idoneidad especial los compuestos que conducen a  
fenoléteres con grupos funcionales tales como hidroxilo o  
carbonilo junto al radical alifático. A estos pertenecen  
15 todos los compuestos epoxídicos tales como óxido de etile  
no, óxido de propileno, butadiendiepóxido, óxido de esti  
reno, óxido de hidroxipropileno, resinas epoxídicas tales  
como los diglicidiléteres de bisfenoles, además epiclorhi  
drina, epibromhidrina y otros compuestos. De igual modo,  
20 son apropiadas halogenohidrinas tales como etilenclorhidri  
na, etilenclorhidrina, propilenclorhidrina, pero también  
alcoholes halogenados tales como 3-cloropropanol, glicerín-  
clorhidrina, diclorhidrina y otros. Para la preparación de  
éteres que contienen grupos oxo pueden emplearse halógeno-  
25 cetonas, tales como cloroacetona, bromoacetona, dicloroace

tona y otras. Pueden utilizarse también mezclas de estos compuestos. Las condiciones de reacción en el caso de la reacción con formaldehído se escogen en general de manera que resulten predominantemente compuestos de metilol, ex-  
5 cluyendo condensados con mayor grado de condensación. Son favorables temperaturas de reacción moderadas entre 20 y 80°C, preferiblemente entre 30 y 60°C, así como concentra-  
ciones de catalizador relativamente elevadas, ya que entonces los grupos metilol son estabilizados.

10 Como catalizadores sirven compuestos hidroxílicos básicos de los elementos de los grupos 1ª y 2ª del Sistema Periódico, aminas terciarias y bases de amonio cuaternario, preferiblemente hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.

15 A la reacción de los componentes fenólicos con formaldehído, que da lugar a compuestos de metilol, sigue la eterificación parcial de los grupos hidroxilo fenólicos. Esta se efectúa a temperaturas iguales o más bajas que en el caso de la reacción con formaldehído, con el fin de no  
aumentar el grado de condensación de la resina fenólica.

20 Los catalizadores alcalinos o las aminas que se emplean ya en la preparación de los compuestos de metilol sirven asimismo como agentes de condensación o como catalizadores pa-  
ra la eterificación. En esta etapa puede ser conveniente la adición de otras bases.

25 Una vez terminada la reacción, el catalizador es

neutralizado y la sal resultante es en general eliminada. Para la neutralización se utilizan ácidos orgánicos y/o inorgánicos, tales como ácido fórmico, acético, láctico, oxálico, clorhídrico, sulfúrico o fosfórico.

5                   A causa de la mejor miscibilidad con el polvo fi  
no para masillas es favorable en la preparación de las ma  
sillas utilizar en forma de solución las resinas fenóli-  
cas obtenidas. Disolventes apropiados son los que reaccio  
nan, en condiciones de endurecimiento, por sí solas o conjun  
10                   tamente con la resina fenólica, produciéndose un aumento  
del tamaño de la molécula. De modo preferible pueden uti  
lizarse fenol, cresoles, benzaldehido, alcohol bencílico,  
epiclorhidrina, glicerinclorhidrina, diclorhidrina y espe  
cialmente derivados de furano, tales como alcohol furfurili  
15                   co o furfurol. Una forma de realización preferida del in-  
vento consiste en trabajar en una solución de furfurol  
pobre en agua.

                  La preparación de las masillas se efectúa conve  
nientemente mezclando, inmediatamente antes de la utiliza  
20                   ción, la solución del resol con el polvo fino para masi-  
llas.

                  La masilla obtenida es luego llevada sobre o en-  
tre los materiales que han de ser enmasillados, e inmedia  
tamente después es transformada de acuerdo con métodos ma  
25                   nuales y mecánicos usuales, efectuándose el endurecimiento

en general a temperaturas entre 15 y 35°C. Como polvo fino para masillas se designa la mezcla a base de material de carga y catalizador de endurecimiento.

5           Materiales de carga son, por ejemplo, coque, grafi-  
to artificial, cuarzo y/o sulfato de bario; en calidad de ca-  
talizadores de endurecimiento se mencionarán, a modo de ejem-  
plo: ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido fosfórico,  
ácidos sulfónicos y sustancias que por desdoblamiento forman  
10           ácidos, sus cloruros o ésteres, preferiblemente por ejemplo  
con 1 a 12 átomos de carbono en el grupo alcohol y los és-  
teres ácidos de ácido sulfúrico de estos alcoholes. Sales  
ácidas, así como mezclas de las sustancias indicadas, pueden  
ser empleadas de igual modo.

15           Para la evaluación de la calidad de la masilla son  
decisivas las propiedades de los resoles antes del mezclado  
con el polvo fino para masillas y las propiedades de la masi-  
lla después de dicho mezclado, el transcurso del endureci-  
miento, y las propiedades químicas y físicas del producto  
final. El resol debe tener un bajo grado de condensación y  
20           una baja viscosidad, de manera que se garantice un buen hu-  
medecimiento del material de carga incluso después de un  
largo almacenamiento. Asimismo, el grado de condensación  
del resol no debe aumentar durante el almacenamiento o sólo  
debe aumentar de manera insignificante, de manera que se con-  
25           serve una buena humectabilidad del material de carga y sea

buena la estabilidad en almacenamiento. En caso contrario  
aparecerían defectos de transformación. Después del mezcla  
do del polvo fino para masillas con el resol se inicia, a  
causa de la reacción producida por el endurecedor, inmedia  
5 tamente un aumento del tamaño de la molécula de resina fenó  
lica, que, debido al endurecimiento progresivo de la masilla,  
finalmente conduce a una total pérdida de la consistencia  
para transformación. El tiempo que transcurre entre el ama  
sado de la masilla y esta pérdida, es decir el denominado  
10 tiempo de transformación, debe abarcar un espacio de tiempo  
lo más largo para que sea posible una transformación cómoda,  
y debe ser de aproximadamente 1 a 2 horas. A continuación  
de la transformación, la masilla debe estar endurecida a  
la temperatura ambiente después de un tiempo lo más corto  
15 que sea posible, y debe desarrollarse una estabilidad su  
ficiente y creciente frente a productos químicos.

La aptitud para el almacenamiento de las resinas  
preparadas según el procedimiento de acuerdo con el inven  
to o de las soluciones de estas resinas ha aumentado en un  
20 múltiplo en relación con la de los productos utilizados  
hasta ahora para esta finalidad de utilización. Mientras  
que las resinas hasta ahora empleadas se hacen inutiliza  
bles ya después de 2 a 3 meses a causa del aumento de la  
viscosidad, las resinas fenólicas de acuerdo con el inven  
25 to no se alteran prácticamente y conservan, incluso después

de un tiempo de almacenamiento de un año y medio, su viscosidad necesaria para la transformación. A temperaturas de alrededor de 50°C se acelera ciertamente la modificación de la viscosidad, pero el aumento de la viscosidad se efectúa 10 veces más lentamente que en el caso de los resoles fenólicos hasta ahora utilizados.

El tiempo para transformación de las masillas de acuerdo con el invento es prolongado de modo esencial con respecto al de las masillas que son preparadas con resinas fenólicas habituales. Así, por ejemplo, se logran tiempos para transformación de 70 hasta 120 minutos, en comparación con los de 30 a 60 minutos que hasta ahora se logran. A pesar de ello se alcanzan con mayor rapidez las propiedades finales de las masillas de acuerdo con el invento. A diferencia de masillas habituales, las masillas de acuerdo con la presente solicitud son estables ya después de 3 días frente a lejía de sosa al 5-15%. Con rapidez similar se desarrollan estabildades frente a disolventes, así como frente a ácidos no oxidantes o débilmente oxidantes.

En los siguientes ejemplos, P significa partes en peso.

Ejemplos:

Preparación de resoles.

1) En un recipiente de reacción provisto con re

frigerante de reflujo, termómetro y agitador, se mezclan 1.880 P de fenol con 3,5 P de ácido sulfúrico concentrado, se calientan a 140°C y se añaden 400 P de estireno. En un espacio de tiempo de 60 minutos está terminada la adición, después de lo cual se mantiene la temperatura durante 60 minutos más y luego se enfría a 50°C. Tras la adición de 500 P de lejía de sosa (al 33%) se introducen 4.000 P de formaldehído acuoso (al 30%) y la carga es agitada a 50°C con débil enfriamiento, hasta que el contenido de formaldehído disminuye por debajo de 2%. A continuación se añaden 65 P de óxido de propileno y se agita durante un tiempo adicional, hasta que el contenido de formaldehído disminuye a 0,7%. Luego se enfría a 40°C. Continuando el enfriamiento se incorpora ácido sulfúrico, hasta que se establece un pH de 6,5. Después de sedimentar y de separar la lejía decantada en la parte inferior, se elimina el agua por destilación en vacío a una temperatura máxima de 55°C, hasta que se alcanza un residuo de 80%.

La resina remanente es disuelta en 1000 P de furfuro, ajustándose una solución de resina con un contenido de resina sólida de 68% y una viscosidad de 410 cP, que es filtrada para ser liberada de porciones inorgánicas.

El rendimiento es de 4.800 P de una solución de un resol fenólico en furfuro.

2) En un recipiente de reacción equipado como en

el Ejemplo 1 se agitan durante 4 horas, a 60°C, 600 P de para-ter.-butilfenol, 300 P de tolueno, 240 P de lejía de sosa (al 33%) y 800 P de formaldehido acuoso (al 30%). El contenido de formaldehido disminuye de este modo a 1%. A  
5 continuación se añaden 1.500 P de fenol, 360 P de lejía de sosa (al 33%) y 3.190 P de formaldehido acuoso (al 30%) y se agita a 50°C durante 3 1/2 horas, hasta que el conte  
nido de formaldehido es de 1,3%. Luego se agregan 35 P de óxido de propileno y se sigue agitando a 60°C durante 12  
10 horas. Después de ello la lejía de sosa es neutralizada con ácido sulfúrico hasta un valor de pH de 6,5 y a conti  
nuación es separada la fase acuosa que se sedimenta. La so  
lución de resina es deshidratada bajo presión reducida por destilación azeótropa, con reflujo de la fase no acuosa, a  
15 una temperatura máxima de 50°C. Después de una filtración a presión de la solución caliente de resina con el fin de liberarla de porciones inorgánicas, la resina es liberada del disolvente remanente a una temperatura máxima de 45°C y una presión de 20 mm de Hg.

20 El rendimiento es de 3.300 P. 83 P de esta resina son disueltos en 17 P de furfurool. La viscosidad de es  
ta solución es de 400 cP a 20°C.

#### Comparativo 1.

25 A partir de fenol, estireno y formaldehido se pre

5 para un resol de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, pero se omite la reacción con óxido de propileno. La resina, tras alcanzarse un contenido de formaldehído de 1,1%, es neutralizada, tratada igual que en el Ejemplo 1, y disuelta en furfurol.

#### Comparativo 2.

10 En el sistema de aparatos descrito en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar 1.880 P de fenol, 600 P de lejía de sosa (al 33%) y 3.990 P de formaldehído acuoso (al 30%) de acuerdo con el Ejemplo 1. Después de 5 horas se alcanza un contenido de formaldehído de 1,3%, tras de lo cual la carga se neutraliza con ácido sulfúrico hasta un pH de 6,5,  
15 se somete a tratamiento y se disuelve en 900 P de furfurol. Resultan 4.300 P de una solución de resina que tiene un contenido de resina sólida de 60% y una viscosidad de 620 cP.

#### 20 Preparación de masillas

3) En cada caso 100 P de solución de resina de los Ejemplos 1) y 2) y de los dos Ejemplos comparativos, así como 200 P de polvo fino para masillas, se mezclan, resultando masas pastosas para masillas con las cuales se llevaron a cabo los ensayos que se indican en la Tabla 2. El polvo  
25

fino para masillas se compone de 100 P de polvo fino de coque con una granulaci3n escalonada de 0 a 0,3 mm de tama1o de granos y 5 P de cloruro de bencenosulfonilo.

5 En las Tablas 1 y 2 se recopilan los m1s importantes resultados de ensayos.

La viscosidad de las soluciones de resina se determin3 a 20°C. Mediante la observaci3n de las modificaciones de viscosidad durante el almacenamiento de las muestras de los resoles en diferentes condiciones de temperatura y tiempo (12 d1as a 50°C y 540 d1as a 20°C) se puede determinar la estabilidad en almacenamiento de las soluciones de resina res3lica utilizadas para la preparaci3n de las masillas.

15 La medici3n de la velocidad de endurecimiento se efectúa mediante la determinaci3n de la dureza Shore D segun la norma DIN 53.505, averigu1ndose la dureza de un cuerpo moldeado a base de la masilla segun el invento en cada caso despu3s de 24, 48 y 72 horas.

20 Probetas de ensayo cil1ndricas con un di1metro de 25 mm y una altura de 25 mm sirven para el fin de determinar la estabilidad temprana frente a los 1lcalis, en la cual los cuerpos moldeados, en cada caso despu3s de ser almacenados durante 3 u 8 d1as en aire a 20°C, son sometidos a una sollicitaci3n con 1lcalis por introducci3n duran

25

te 5 semanas en lejía de sosa respectivamente al 5%, al 10% o al 15%.

Para la medición de la contracción lineal se produjeron también probetas de ensayo cilíndricas, las cuales, no obstante, con un diámetro de 25 mm tienen una altura de 100 mm, y por ambos extremos son provistas adicionalmente con dos marcas o señales de vidrio, con el fin de permitir la medición exacta de la longitud. Por contracción lineal de la probeta de ensayo se expresa el porcentaje en el que disminuye en longitud la probeta después de un almacenamiento durante un total de 30 días a 20°C y a 60°C.

La estabilidad frente a los disolventes indica la acción de disolventes sobre probetas de ensayo que han sido almacenadas a 20°C durante 8 días o han sido atemperadas a 60°C durante 24 horas y seguidamente han sido tratadas durante 40 horas con etanol, cloroformo o acetona hirviendo.

Tabla 1. Viscosidad (cP) de soluciones de resina resólica en condiciones de almacenamiento.

20

25

Ejemplo	inmediatamente	después de almacenamiento a	
		50°C/12 días	20°C/540 días
1	410	2200	1500
2	400	5200	1550
Comparativo 1	380	22400	16400
Comparativo 2	620	67500 (8 días)	gelificado
		gelificado (12 días)	

Tabla 2 - Propiedades de las masillas según el Ejemplo

Resina resódica empleada de los Ejemplos	Tiempo para transformación (minuto)	Dureza Shore (DIN 53505)	Estabilidad temprana frente a los álcalis en lejía de sosa	Contracción (%)	Estabilidad frente a los disolventes
1) 2) Comparativo 1 Comparativo 2	80 70 60 40	Después de almacenamiento durante: 24h 48h 72h 50 80 80 70 80 80 70 80 80 70 80 80	Después de almacenamiento a 20° en aire durante: 2 días 8 días	Después de almacenamiento a 20° C 60° C	Después de almacenamiento a 20° C 60° C
			Ningún ataque	0.0663	Superficie ligeramente áspera Buena, inalterada
			Ningún ataque	0.0796	Superficie ligeramente áspera Buena, inalterada
			Descomposición después de 1 día Ataque*	No ensayada	Superficie ligeramente áspera Buena, inalterada
			Descomposición después de 1 día Ataque*	0.0932	Superficie ligeramente áspera Buena, inalterada
			* Con lejía de sosa al 15% sólo hay hinchamiento		

Tabla 2 - Propiedades de las masillas según el Ejemplo

Resina resólica empleada de los Ejemplos	Tiempo para transformación (minuto)	Dureza Shore (DIN 53505)			Estabilidad frente a la luz Después de almacenamiento durante: 3 días
		24 <sup>h</sup>	48 <sup>h</sup>	72 <sup>h</sup>	
1)	80	50	80	80	N
2)	70	70	80	80	N
Comparativo 1	60	70	80	80	N
Comparativo 2	40	70	80	80	Descomposición de la Descomposición de la * Con 15% mien

15.2.75

**POOR  
QUALITY**

plo

Core 5)	Estabilidad temprana frente a los álcalis en lejía de sosa		Contracción (%)		Estabilidad frente a los disolventes	
	Después de almacenamiento a 20° en aire durante:		Después de almacenamiento a		Después de almacenamiento a	
alm. du- 72h	3 días	8 días	20°C	60°C	20° C	60°C
80	Ningún ataque		0.0663		Superficie l <i>ig</i> eramente áspera	Buena, inalterada
80	Ningún ataque		0.0796		Superficie l <i>ig</i> eramente áspera	Buena, inalterada
80	Descomposición después de 1 día	Ataque*	No ensayada		Superficie l <i>ig</i> eramente áspera	Buena, inalterada
30	Descomposición después de 1 día	Ataque*	0.0932		Superficie l <i>ig</i> eramente áspera	Buena, inalterada

\* Con lejía de sosa al 15% sólo hay hinchamiento

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 9 de Marzo de 1974, bajo el número P 24 11 297.8, 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, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Procedimiento para la preparación de una masilla endurecible con ácidos, que proporciona uniones resistentes a los álcalis, caracterizado porque A) mezclas de al menos un fenol metilolado y al menos un alcoholfenol metilolado, que antes de la metilolación es difuncional o trifuncional frente al formaldehído, son eterificadas parcialmente utilizando un catalizador con efecto alcalino, B) el catalizador es eliminado, y C) la resina resultante es disuelta en disolventes reactivos, es mezclado con un polvo fino para masillas, que contiene al menos

20

25

una sustancia con efecto ácido, y a continuación es endurecida.

5 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la proporción de equivalentes entre la suma de los fenoles y el reactivo eterificado se encuentra entre 99:1 y 80:20, preferiblemente entre 98:2 y 90:10.

10 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado porque la proporción molar del fenol a alcoholifenol es de 90:10 a 70:30, preferiblemente de 85:15 a 75:25.

4ª.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque la proporción molar de la suma de los fenoles a formaldehído es de 1:1 a 1:2,7, preferiblemente de 1:1,3 a 1:2,2.

15 5ª.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque la proporción ponderal de la solución de resina a polvo fino para masillas es de 1:1 hasta 1:7, y preferiblemente se encuentra entre 1:1,5 y 1:5.

20 6ª.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque se utilizan orto- o para-alcoholfenoles con cadenas rectas o ramificadas o radicales alcohol o aralcohol cíclicos, cuyo grupo alcohol tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

25 7ª.- Procedimiento según una o varias de las re

vindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque para la eterificación de los grupos hidroxilo fenólicos se emplean sulfatos de dialcoholo, diazometano, halógenoalcoholes, halógenoalquenos y halógenocetonas, compuestos epoxídicos, resinas epoxídicas, halógenohidrinas y/o alcoholes halogenados.

8ª.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque la metilolación así como la eterificación se llevan a cabo a temperaturas entre 20 y 80°C, de modo preferible entre 30 y 60°C.

9ª.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado porque la resina fenólica es disuelta en un disolvente reactivo, preferiblemente furfurool.

10ª.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque el polvo fino para masillas contiene en calidad de material de carga coque, grafito artificial, cuarzo y/o sulfato de bario.

11ª.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1ª a 10ª, caracterizado porque el polvo fino para masillas contiene, en calidad de catalizadores de endurecimiento, cloruros de sulfonilo, ésteres de ácidos sulfónicos o mezclas de los mismos.

12ª.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1ª a 11ª, caracterizado porque la masilla es endurecida a temperaturas entre 15 y 35°C.

13ª.- Procedimiento para la preparación de una ma  
silla endurecible con ácidos, que proporciona uniones resisis  
tentes a los álcalis.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante  
cede y con los fines que se han especificado.

Esta memoria consta de veinticuatro hojas escri-  
tas a máquina por una sola cara.

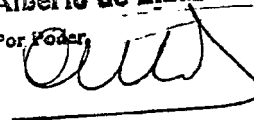
Madrid,

P.A.

-4 MAR. 1975

10

Alberro de Eizaburu  
Por Poder



15.2.75

MTP/.