

-4 ABR. 1975

P.- 59.940

435014

P 24 14 097.4

C

Int. Cl.	C08G

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

entidad alemana

establecida en 6230 Frankfurt/Main-80, República Federal
Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE RESINAS FENO-
LICAS ENDURECIBLES"

(Clase Internacional C08G)

25-3-75

-1-

**POOR
QUALITY**

El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de resinas fenólicas autoendurecibles, que no contienen nada de fenol libre ni nada de formaldehído libre y que durante el endurecimiento no ponen en libertad nada de fenol libre ni nada de formaldehído o sólo pequeñas cantidades de este último.

Es sabido hacer reaccionar fenol y formaldehído para formar resinas de resoles fenólicos autoendurecibles. Estas resinas contienen siempre ciertas cantidades de fenol libre o de formaldehído libre o de ambos compuestos a la vez y durante el endurecimiento liberan además a estos componentes. Durante el endurecimiento se pone en libertad formaldehído también desde la macromolécula resultante, cuando aquél no está contenido libremente en la resina de antemano, por ejemplo a causa de una disponibilidad deficitaria de fenol.

Es sabido además transformar novolacas con compuestos que desprenden formaldehído, por ejemplo hexametilentetramina, de acuerdo con Baekeland para formar masas para compresión. Una reacción por adición de formaldehído con novolacas, catalizada con álcalis, ya fue descrita hace bastante tiempo. Por medio de la reacción realizada en varias etapas, se pudieron lograr mejoras de las propiedades para el uso de piezas moldeadas, que podían ser transformadas ulteriormente por medios me-

cánicos. También las novolacas que están reticuladas principalmente a través de la posición "orto" deben poseer propiedades especiales, ya que el hidrógeno que se encuentra en posición "para" es reactivo en grado muy elevado frente al formaldehído. A causa de la formación de puentes de metileno no se consumía completamente en este caso en las reacciones el formaldehído que había de ser hecho reaccionar por adición, y por consiguiente producía la gelificación de las cargas de reacción.

Se conocen también resinas de benciléter del tipo de novolacas que están enlazadas en posición "orto" y que reciben el formaldehído necesario para la reticulación exclusiva en posición "para" por el hecho de que se desdoble el enlace benciléter al calentar. La presencia de ácidos débiles produce al calentar una formación adicional de formaldehído a partir de los grupos metilol que se encuentran eventualmente junto al radical fenol, con lo cual se debe lograr una reticulación mejorada.

Se ha intentado además, por medio de una reacción de dos etapas en la preparación de resinas fenólicas autoendurecibles, lograr una disminución de la cantidad de las sustancias de partida que no reaccionen y una mejora de los rendimientos de resina, a saber preparando en primer término una novolaca a base de for-

maldehido y fenol con una proporción molar de 0,4 a 0,85 moles de formaldehido por cada mol de fenol y haciendo reaccionar por adición con dicha novolaca una cantidad adicional de formaldehido en presencia de un catalizador alcalino en condiciones de reflujo, de manera que se obtenga una proporción final de 1 a 1,25 moles de formaldehido por cada mol de fenol. De esta manera, no obstante, sólo se pueden hacer reaccionar por adición con la novolaca cantidades limitadas de formaldehido. Por causa de la temperatura de reacción demasiado elevada, la reacción, en el caso de emplearse mayores cantidades de formaldehido, conduce además a la gelificación de la carga de reacción, tal como se desprende también del Ejemplo comparativo la.

Además de ello, es sabido condensar con aldehidos mezclas de fenol y de fenol sustituido en presencia de un catalizador con reacción alcalina añadiendo primero a 130°C menos de un mol de aldehido y, tras enfriar la mezcla de reacción a temperaturas de alrededor de 100°C, agregando a esto una cantidad tal de aldehido que en total reaccione un exceso de aldehido. El producto de reacción es un producto de condensación de tipo resinoso, que puede ser transformado por calor al estado infusible.

En los procedimientos conocidos hasta ahora

para la preparación de novolacas no se pretende o no se logra la formación de grupos metilol. Las condiciones de reacción, por causa de la elección del tipo del catalizador, de la concentración del catalizador y de la temperatura de reacción, producen una condensación parcial o completa de los grupos metilol que se forman entremedias.

En tal caso la reacción es controlada por el grado de condensación de la resina resultante. Por esta razón se obtienen resinas que tienen todavía formaldehído libre, y en las que la mayor parte del formaldehído combinado no está contenido en forma de grupo metilol. Estas resinas poseen, además de ello, un elevado grado de condensación, que puede conducir a la aparición de partículas de gel y limita esencialmente su aptitud para la utilización, ya que para el empleo como revestimientos y agentes de impregnación son necesarias diluciones demasiado elevadas. Durante el tratamiento se ponen en libertad el fenol no combinado y el formaldehído que no ha reaccionado.

La liberación de sustancias de desdoblamiento durante el endurecimiento de resinas fenólicas es un grave problema técnico, que hasta ahora no ha sido dominado. Los gases de escape que resultan durante el endurecimiento deben ser quemados en el momento ac-

tual con un elevado gasto técnico.

5 Se ha encontrado ahora con sorpresa que se pueden evitar todas estas desventajas y se obtienen resinas fenólicas autoendurecibles, que no contienen ni fenol libre ni formaldehído libre y que durante el endurecimiento desprenden como máximo cantidades muy pequeñas de formaldehído, si se hacen reaccionar A) novolacas enlazadas mediante puentes de metileno liberadas de fenol, que no están estructuradas de modo predominante en posición "orto", con B) formaldehído en presencia de 0,15 a 10 1, preferiblemente 0,2 a 0,8 equivalentes de compuestos básicos, en calidad de catalizadores, referido a grupos hidroxilo fenólicos, a 20 hasta 70°C, preferiblemente a 40 hasta 60°C, para formar compuestos metilólicos, y 15 eventualmente después de ello se eterifican los grupos hidroxilo fenólicos y/o alifáticos de éstos.

Otro objeto del invento es un procedimiento para la preparación de emulsiones acuosas a partir de las resinas fenólicas endurecibles antes mencionadas, que son 20 emulsionadas en agua o bien a) por sí solas o bien b) conjuntamente con sustancias plastificantes, utilizándose al mismo tiempo eventualmente c) emulgentes, coloides protectores y/o otras sustancias auxiliares de emulsión.

25 Como novolacas pueden servir productos de condensación enlazados mediante puentes metileno, obtenidos

a partir de formaldehído y por lo menos un fenol al menos trifuncional o mezclas de éstos con por lo menos un fenol bifuncional sustituido, preferiblemente alcoholado, ascendiendo en las mezclas la proporción final molar de fenol a fenol sustituido a más de 1 mol de fenol por cada mol de fenol sustituido. Como fenoles bifuncionales o trifuncionales se entienden los que contienen 2 ó 3 átomos de carbono en posiciones orto y para con respecto al grupo hidroxilo fenólico. No obstante, deben estar presentes todavía átomos de hidrógeno capaces de reaccionar en posiciones orto y para con respecto al grupo hidroxilo fenólico, suficientes para obtener las resinas de acuerdo con el invento y por consiguiente lograr las propiedades deseadas. Fenoles por lo menos trifuncionales, apropiados, son el fenol (C_6H_5OH), el meta-cresol y también bisfenoles tales como el 4,4'-difenilolmetano o el 4,4'-difenilolpropano. Los fenoles bifuncionales pueden contener como sustituyentes radicales alcoholilo de cadena recta, ramificados, cíclicos o policíclicos con hasta 18 átomos de carbono, por ejemplo propilo, butilo, amilo, hexilo, octilo, nonilo, dodecilo, ciclohexilo, bencilo, cumilo, diciticlopendienilo, estirilo o mezclas de los mismos. No obstante, se emplean preferiblemente los compuestos "iso" de los radicales antes mencionados, y además el butilo terciario. El grado de condensación de las novolacas puede variar

dentro de amplios límites. De modo preferible se emplean las novolacas que resultan en la condensación de un mol de la totalidad de los fenoles con 0,1 a 0,8, preferiblemente 0,2 a 0,7 moles de formaldehído. No obstante, antes de la realización de la segunda etapa de reacción, éstas deben ser liberadas entonces de fenol libre de un modo tan amplio que el contenido de fenol no se encuentre por encima de 1,5% en peso y preferiblemente no se encuentre por encima de 0,5%.

En la reacción de las novolacas con formaldehído en presencia de bases es esencial excluir las reacciones de condensación. Esto puede lograrse mediante elección de la cantidad y del tipo del catalizador así como de la temperatura de reacción. Como catalizadores sirven ventajosamente bases inorgánicas, preferiblemente hidróxido de potasio e hidróxido de sodio. La formación de grupos metilol mediante reacción por adición del formaldehído se efectúa de una manera cuantitativa. Después de la reacción ya no se puede detectar nada de formaldehído, incluso aunque la cantidad empleada de formaldehído sea relativamente elevada y al final están ocupados con grupos metilol y puentes de metileno o eventualmente radicales alcohol desde dos hasta dos y medio del total de tres átomos de hidrógeno reactivos que están a disposición. Para lograr las favorables propieda-

des es indispensablemente necesario de acuerdo con el procedimiento según el invento que las novolacas empleadas estén enlazadas entre sí tanto por los lugares reactivos en posición "orto" como también por los lugares reactivos en posición "para", tal como ocurre, por ejemplo, en el caso de la condensación de fenol y formaldehído en presencia de ácidos. No son apropiadas las novolacas predominantemente estructuradas en posición "orto", tal como se describieron anteriormente (véase

5

10

Las novolacas que llevan grupos metilol, obtenidas de acuerdo con el invento, son capaces también de efectuar otras reacciones aparte de reacciones de endurecimiento. Pueden ser eterificadas parcial o totalmente, por ejemplo, tanto en el grupo hidroxilo fenólico como también en el grupo hidroxilo alifático o en ambos. Para la eterificación de los grupos hidroxilo fenólicos pueden utilizarse, sobre todo, compuestos epoxídicos tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de estireno, resinas epoxídicas tales como diglicidiléteres de difenilolpropano, pero también epiclorhidrina, clorhidrinas, diclorhidrina, etc., convenientemente bajo la acción catalítica de las bases utilizadas para la metilolación. La eterificación de los grupos hidroxilo fenólicos puede efectuarse también, de acuerdo

15

20

25

con el método de Williamson, con halogenuros de alcoholo
o de alqueno tales como cloruro de metilo, cloruro de me-
tileno, cloruro de etileno, cloruro de butilo terciario,
cloruro de bencilo, dicloruro de xilileno, cloruro de
5 alilo, 2,2-diclorodietiléter, etc., o con ácidos grasos
halogenados, tales como ácido cloroacético, ácido cloro-
propiónico, ácido β -cloropropiónico o con compuestos ha-
logenocarbonílicos tales como cloroacetona, dicloroace-
tona y otros compuestos. En estos casos se emplea conve-
10 nientemente una concentración de bases más elevada que
la cantidad equivalente necesaria para el halogenuro,
con el fin de lograr que siempre exista a disposición
un exceso de base. Además es favorable añadir posterior-
mente lejía de sosa o lejía de potasa, si con anteriori-
15 dad se habían utilizado otros catalizadores. Para la
eterificación de los grupos hidroxilo alifáticos, que
se efectúa o bien sin catalizador o bien con ayuda de
ácidos tales como ácido fosfórico, ácido oxálico o ácido
láctico, sirven, sobre todo, alcoholes tales como meta-
20 nol, etanol, propanol, preferiblemente butanol o glico-
les, glicerina y otros compuestos.

No es conveniente eterificar los grupos
hidroxilo fenólicos antes de la reacción de las novola-
cas con formaldehído, ya que entonces se disminuye la
25 capacidad de los átomos de hidrógeno activos, que se en-

cuentran junto al radical fenol, para reaccionar con formaldehído.

Es parte del invento el hecho de que las modificaciones de las novolacas sustituidas con grupos metilol no conducen a una separación demasiado elevada de formaldehído durante el endurecimiento. Las novolacas modificadas de acuerdo con el invento se caracterizan por una sobresaliente solubilidad en disolventes polares y no polares y por muy buena compatibilidad con muchas otras resinas sintéticas. Es condición previa para estas propiedades la ausencia de productos de condensación con elevado grado de condensación, que pueden resultar, por ejemplo, por condensación de dos grupos metilol de las novolacas formándose un puente de dimetiléneter.

La utilización de las novolacas modificadas de acuerdo con el invento es extraordinariamente múltiple y universal; éstas, por ejemplo, pueden ser empleadas como componente endurecible en aglutinantes de resina sintética, habiéndose de ver una ventaja en el lecho de que aquéllas son reticuladas no sólo térmicamente sino con ayuda de catalizadores ácidos incluso a temperaturas normales o débilmente elevadas. El empleo de las novolacas modificadas de acuerdo con el invento puede efectuarse por lo tanto en todos los sectores en los cuales,

como hasta ahora, se endurecen resinas fenólicas por acción del calor a temperaturas de 110 a 220°C, por ejemplo como barnices con disolvente, barnices solubles en agua, emulsiones o impregnaciones, para la vulcanización de caucho, en masas de moldeo endurecibles, o para aglutinar fibras textiles, fibras minerales, fibras de vidrio o materiales similares, tal como se utilizan, por ejemplo, como barnices bien sea por sí sólo o en combinación con sustancias plastificantes, tales como resinas epoxídicas, aceites grasos, resinas alcídicadas, polímeros vinílicos, etc. Son utilizadas también como condensados previos, siendo hechas reaccionar parcialmente con las sustancias mencionadas antes de la utilización propiamente dicha. Si las novolacas sustituidas con grupos metilol son hechas reaccionar con ácidos halogenocarboxílicos, resultan resinas que se hacen solubles en agua por formación de sales. La reticulación con ayuda de catalizadores ácidos a temperaturas normales posibilita la utilización de las novolacas modificadas de acuerdo con el invento como masillas para la producción de capas revestimiento cerámicas de pavimentos o revestimientos de paredes, en la construcción de aparatos químicos, etc. Las novolacas modificadas de acuerdo con el invento pueden ser utilizadas, no obstante, también sin subsiguiente endurecimiento. Son capaces de formar, con óxidos de metales polivalentes

tes tales como magnesio, zinc, cadmio, etc., compuestos complejos que pueden servir para el refuerzo de pegamentos a base de policloropreno, poliuretano, caucho natural o caucho sintético. No obstante, las novolacas modificadas de acuerdo con el invento pueden actuar como refuerzos en los pegamentos mencionados incluso sin esta formación de complejos. Además de ello, aumentan la pegajosidad y por consiguiente la duración en uso de pegamentos con disolvente.

10 Para la preparación de emulsiones, después de haber efectuado la eterificación, las porciones de los alcoholes que no han reaccionado así como los disolventes de los que se ha hecho uso se eliminan cuidadosamente por destilación, por destilación con vapor de agua o por
15 extracción con agua.

Como sustancias plastificantes pueden emplearse preferiblemente resinas epoxídicas, resinas de poliuretano, poliamidas, aceites grasos, resinas alcídicas, poli(acetatos de vinilo) o poli(vinilacetales). Novolacas
20 sustituidas con grupos metilol y sus derivados funcionales pueden ser condensados de modo previo antes de su transformación ulterior con las sustancias plastificantes.

Como emulgentes se pueden utilizar emulgentes aniónicos o catiónicos, pero preferiblemente emulgentes no
25 ionógenos. Especialmente se emplean alcoholifenoles

oxalcoholados, novolacas alcoholifenólicas oxalcoholadas, ácidos grasos o resínicos oxalcoholados, alcoholes grasos oxalcoholados y aceite de ricino oxalcoholado en sí conocidos, en cantidades hasta de 20, preferiblemente hasta de 8% en peso, referido al componente de resina. El grupo alcoholado puede tener en todas estas sustancias cadenas rectas o ramificadas con una longitud hasta de 18 átomos de carbono, y puede ser, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, amilo, hexilo, octilo, nonilo y dodecilo, así como sus isómeros. Las sustancias oxalcoholadas son preparadas especialmente mediante óxido de etileno, pero eventualmente también con óxido de propileno u óxido de butileno.

Coloides protectores en la fase coherente pueden ser, por ejemplo, poli(alcohol vinílico), gomas vegetales, compuestos proteínicos, derivados de almidón, tales como amilopectina, éteres de celulosa solubles en agua tales como carboximetilcelulosa o metilcelulosa, y otros. Además se pueden emplear también otras resinas solubles en agua, que eventualmente ayudan al efecto de coloide protector, tales como resinas alcohólicas, epoxídicas y de acrilato solubilizadas mediante adición de grupos carboxilo, o aceites.

Además de ello se pueden emplear resinas por lo demás solubles en agua, de modo natural. Preferible-

mente, se utiliza poli(alcohol vinílico) como coloide protector, especialmente en combinación con compuestos no ionógenos, en calidad de emulgentes.

5 La emulsión consiste en general hasta en 60%, preferiblemente hasta en 55%, en una fase dispersa, que a su vez consiste total o parcialmente en las novolacas sustituidas con grupos metilol. El contenido del componente plastificante puede ascender hasta a un 95% de la suma de resina fenólica y componentes plastificantes. En general, la proporción entre ambos puede oscilar entre 10 95:5 y 5:95, preferiblemente entre 80:20 y 20:80.

La proporción de fase coherente se corresponde con la de fase dispersa.

15 Esta consiste de modo principal en agua y puede contener en forma disuelta coloides protectores y/o agentes auxiliares de emulsión así como también agentes humectantes. Además es posible que la fase coherente contenga resinas sintéticas solubles en agua, que no poseen ningunas función necesaria como coloide protector, pero 20 que durante el proceso de transformación se hacen compatibles con los componentes de la fase dispersa e influyen favorablemente sobre las propiedades del producto final, por ejemplo en lo que se refiere a una plastificación adicional, pero también sobre propiedades de igualación. 25 Además de ello, ambas fases pueden contener disolventes

y/o disolventes reactivos.

5 Para la preparación de las emulsiones, la resina es fundida y, eventualmente tras adición de los componentes plastificantes, es mezclada con el emulgente, disolviéndose este último en la resina. Para ello la resina no necesita estar exenta de agua. Esta puede contener una parte del agua en forma disuelta o en forma de una emulsión del tipo de agua en aceite. Luego, en general a 50-100°C, de modo preferible entre 60 y 95°C, se
10 añade gota a gota agua, en la que convenientemente ya están disueltos los coloides protectores, y se agita vigorosamente hasta tanto que se haya formado una emulsión del tipo de aceite en agua. A ésta, enfriando y continuando la agitación, se le añade agua y/o la solución acuosa
15 de coloide protector hasta que durante el enfriamiento se efectúe una inversión de la emulsión al tipo de aceite en agua. Eventualmente puede seguir a esto una homogeneización en una máquina emulsionadora.

20 Otro método para la preparación de la emulsión, consiste por ejemplo en que se mezcla la resina, por sí sola o eventualmente en mezcla con sustancias plastificantes y emulgentes, y se transforma por agitación, añadiendo una solución acuosa del coloide protector, en una emulsión gruesamente dispersa, pero apta para ser bombeada
25 y estable durante breve tiempo, del tipo de aceite en agua.

Esta emulsión previa puede ser tratada luego en máquinas emulsionadoras y las abandona en forma de emulsión de aceite en agua finamente dispersa. Las emulsiones obtenidas de este modo, o de un modo similar, son finamente dispersas y bien estables en almacenamiento. Su viscosidad se encuentra en general entre 500 y 20.000 cP a 20°C.

Las emulsiones de acuerdo con el invento no contienen nada de disolvente, además nada de fenol libre y tampoco nada de formaldehído libre. Las resinas fenólicas endurecibles emulsionadas no pone en libertad durante el endurecimiento tampoco nada de fenol libre ni nada de formaldehído o sólo pequeñas cantidades de este último, en general no mayores de 0,02 %, por ejemplo de 0,005-0,02%.

La utilización de estas emulsiones es múltiple y puede efectuarse en todos los sectores en los cuales se empleaban hasta ahora resinas fenólicas disueltas en disolventes. Especialmente, el uso puede efectuarse ventajosamente en los procedimientos que no pueden utilizarse en general como consecuencia de una emisión acrecentada de sustancias tóxicas y perjudiciales, por ejemplo en el sector de los barnices termoendurecibles, de los agentes de impregnación termoendurecibles para géneros textiles, fibras de vidrio, lana mineral, etc. No obstante, las emulsiones pueden ser utilizadas también en otros sectores, por ejemplo para barnices de secado al aire. En el caso

del empleo como barnices, las emulsiones pueden ser provistas eventualmente como pigmentos tal como es necesario a veces en la utilización como pintura de imprimación lavable.

5 En los siguientes ejemplos, P significa siempre partes en peso y % significa % en peso.

Ejemplo.

10 1. a) Preparación de una novolaca a base de fenol y formaldehído.- 94 P de fenol, 0,94 P de ácido oxálico y 50 P de formaldehído acuoso (al 30%) son puestas en ebullición a reflujo durante 3 horas. A continuación se eliminan las porciones volátiles primero bajo presión normal, y luego bajo vacío de trompa de agua -
15 hasta una temperatura de colas de 220°C -. Esta temperatura es mantenida todavía durante una hora. Resultan 70 P de una novolaca con un punto de fusión de 48°C y un contenido de 0,1% de fenol libre.

20 b) Metilolación.- 103 P de novolaca de acuerdo con 1 a) son fundidas y se añaden 30 P de lejía de sosa (al 33%) así como 50 P de agua. A 50°C se añaden 80 P de formaldehído acuoso (al 30%) y se agita, hasta que ya no se puede detectar nada de formaldehído por el método del clorhidrato de hidroxilamina. Se añaden 100
25 P de isobutanol y la carga se ajusta a un pH de 5,0 a

6,0 a 40 hasta 50°C. Se deja sedimentar y se separa la fase acuosa. Quedan 225 P de una solución de resina, que tiene un contenido de resina de 58% con una viscosidad de 290 cP/20°C y no contiene ni fenol libre ni formaldehído. Esta es mezclada con 50 P de tolueno y sometida, a una temperatura máxima de 115°C, a una destilación azeótropa, en la que se hace retornar constantemente la fase no acuosa (en lo que sigue designada siempre como reflujo), y separándose 4 P de agua en el espacio de 90 minutos. La solución contiene 63% de resina y posee a 20°C una viscosidad de 1200 cP.

Para la determinación de los productos de desdoblamiento que aparecen durante el endurecimiento, una muestra de resina se calienta a 180°C durante 30 minutos en el equipo de pirólisis de un cromatógrafo de gases (columna previa), y a continuación se determinan el fenol y el formaldehído. No se puede detectar nada de fenol. Referido a la porción de resina se separa 0,08% de formaldehído.

La solución de resina puede ser utilizada como barniz de secado en estufa para superficies metálicas, por ejemplo a una temperatura de secado en estufa de 150 a 180°C.

2. a) Preparación de una novolaca a base de dimetilol-para-butil terciario-fenol y fenol.- 210 P

de dimetilol-para-butil terciario-fenol, 564 P de fenol y 200 P de xileno son destiladas a reflujo a una temperatura máxima de 160°C, hasta que se han separado aproximadamente 35 P de agua. A continuación se separan por destilación las porciones volátiles, a saber a la presión normal, hasta que se ha alcanzado una temperatura de colas de 200°C, y bajo presión reducida durante una hora a 220°C. Se obtienen 305 P de una novolaca modificada con butilo. Esta contiene menos de 0,1% de fenol libre.

b) Metilolación.- A esta novolaca fundida se agregan 120 P de lejía de sosa (al 33%), se enfría a 60°C y se añaden, en porciones, - teniendo en cuenta la reacción exotérmica - 200 P de formaldehído acuoso (al 30%). Después de agitar durante 5 horas ya no se puede detectar en la carga nada de formaldehído. Se añaden 100 P de xileno y 120 P de n-butanol, se ajusta un pH de 5,0 a 6,0 y se separa la fase acuosa después de la sedimentación. Se obtienen 530 P de una solución, que tiene un contenido de resina de 64% y una viscosidad de 320 cP a 20°C y no contiene ni formaldehído libre ni fenol libre. En la determinación de los productos de desdoblamiento durante el endurecimiento de acuerdo con el ejemplo 1 no se encuentra nada de fenol y sólo 0,03% de formaldehído (referido a la porción de resina).

c) Tratamiento por ebullición con aceite de madera.- A la carga de 2 b) se añaden 320 P de aceite de madera y 150 P de tolueno y se destila a reflujo hasta que se ha alcanzado una viscosidad de 1200 cP/20°C con un residuo de 65% y la solución es compatible con bencina en la proporción 1:1. Resultan 1.010 P de solución de resina.

En la experimentación por cromatografía de gases en cuanto a productos de desdoblamiento no se encuentra nada de fenol libre y sólo 0,01% de formaldehído (referido a resina sólida).

La solución de resina constituye un barniz de secado en estufa, plastificado, que puede ser secado en estufa a 150 hasta 200°C y puede ser empleado tanto como barniz transparente como también en estado provisto de pigmentos. Al barnizar sobre la película de barniz secado en estufa con resinas alcídicas blancas o coloreadas, no aparece ningún amarilleamiento de la capa de barniz de cobertura, incluso aunque el endurecimiento se había efectuado sólo a 150°C.

3. 10% de la novolaca de acuerdo con el Ejemplo 1a) son hechos reaccionar con formaldehído tal como se indica en 1 b). Cuando se ha consumido el formaldehído, se añaden 25 l de óxido de propileno y se agita a 50°C durante 6 horas. La neutralización y la diso-

lución de la resina se efectúan de igual manera que en
1 b). Se obtienen 250 P de una solución de resina, que
posee un contenido de resina de 63% y una viscosidad de
265 cP a 20°C y no contiene ni formaldehído ni fenol li-
5 bre. En la determinación de los productos de desdobra-
miento en el endurecimiento no se detectan ni fenol ni
formaldehído.

La resina es deshidratada completamente al
reflujo bajo presión reducida a una temperatura hasta
10 de 40°C y puede ser empleada entonces como barniz de se-
cado en estufa. Por dilución con etilenglicolmonoetiléter
se ajusta una viscosidad de 30 cP a 20°C con un conteni-
do de sustancia sólida de 32%. Para la experimentación,
esta solución es aplicada mediante barnizado por inmer-
15 sión sobre chapas de acero y a continuación se seca en
estufa a 180°C durante 30 minutos. Las películas de bar-
niz tienen después de ello un espesor de capa de barniz
de 6 μ . No necesitan de ninguna plastificación mediante
sustancias adicionales. En el caso de la penetración por
20 impacto de acuerdo con Erichsen soportan una altura de
caída de 50 cm y resisten sin resultar deterioradas una
ebullición durante media hora con ácido acético al 0,2%
o con etilenglicolmonoetiléter.

4. 630 P de la novolaca de 1 a) son hechos
25 reaccionar como en 1 b) con 180 P de lejía de sosa

(al 33%), 75 P de agua, 420 P de formaldehído acuoso (al 30%), hasta que ya no se puede detectar nada de formaldehído. Luego se añaden 175 P de cloroacetato de sodio, 30 P de lejía de sosa (al 33%) y 175 P de agua, se agita a 50°C, hasta que el contenido de hidróxido de sodio sea de 0,8%, a continuación se añaden 200 P de isobutanol y 120 P de tolueno y se neutraliza hasta un valor de pH de 4,5. Después de ello se separa la fase acuosa. Por destilación a presión reducida se separan por destilación isobutanol y tolueno a una temperatura de colas de como máximo 60°C, y la resina remanente se disuelve en 400 P de etilenglicolmonoetiléter. Se obtienen 1.100 P de una solución de resina al 65%, que tiene una viscosidad de 2.400 cP a 20°C. Tras añadir 80 P de agua amoniacal al 25%, aquélla es miscible o diluible con agua en cualquier proporción. Puede ser utilizada como aglutinante para barnices, soluble en agua. En la experimentación por cromatografía de gases en cuanto a productos que se separen no se encuentra nada de fenol y sólo 0,02% de formaldehído.

5. La novolaca modificada con butilo obtenida de acuerdo con 2a) es hecha reaccionar con formaldehído igual que en 2 b), hasta que este formaldehído se haya consumido totalmente. Luego se añaden 35 P de cloruro de alilo y se agita a 50°C, hasta que ya no dis-

minuya más el contenido de lejía de sosa. A la carga de reacción se añaden 100 P de xileno y 120 P de etilenglicolmonoetiléter, se ajusta un pH de 5,0 a 6,0 y tras la sedimentación se separa la fase acuosa. Mediante destilación en vacío se deshidrata la solución de resina. Se obtienen 600 P de una solución, que tiene un contenido de resina de 70% y una viscosidad de 520 cP a 20°C. Esta es compatible en cualquier proporción con resinas epoxídicas de cadena larga y puede ser utilizada junto con éstas como barniz de secado en estufa y puede ser endurecida, por ejemplo, entre 170 y 200°C.

En la experimentación en cuanto a productos de desdoblamiento no se encuentra nada de fenol y sólo 0,05% de formaldehído.

Ejemplo comparativo 1.- Preparación de una novolaca a base de fenol y formaldehído. 103 P de la novolaca preparada en el Ejemplo 1 a) son hechas reaccionar en condiciones modificadas con respecto al Ejemplo 1 b), a saber sólo con 10 P de lejía de sosa (al 33%), pero a 80°C. Cuatro horas después del comienzo de la reacción gelifica la carga con un contenido de formaldehído libre de 0,9%.

Se repite el ensayo a 65°C, pero el contenido de formaldehído no disminuye por debajo de 2,5%.

La resina es sometida a tratamiento tal como se describe

en lb), y se determinan los productos de desdoblamiento que aparecen en el endurecimiento. No se puede detectar nada de fenol libre, pero se detecta 3,8% de formaldehído.

5 Ejemplo comparativo 2 a) - Novolacas con estructura orto.- Se prepara una novolaca con estructura "orto" poniendo en ebullición a reflujo 94 P de fenol, 25 P de formaldehído acuoso (al 30%) y 2 P de óxido de magnesio, hasta que tras 2-1/2 horas se haya consumido el formaldehído y el óxido de magnesio haya pasado a di-
10 solución. Luego se añaden 50 P de xileno y se destila a reflujo, hasta que a una temperatura de colas de 170 hasta 180°C ya no se separa nada de agua. A continuación se destilan las porciones volátiles primero bajo presión normal y posteriormente bajo presión reducida, y después de
15 alcanzarse los 220°C se mantiene esta temperatura durante una hora. Resultan 30 P de una novolaca que posee de un punto de fusión de 57°C. Un registro efectuado por espectroscopia de infrarrojos muestra la intensa predomi-
20 nancia de puentes metileno unidos por "orto-orto".

Ejemplo comparativo 2 b).- Metilolación en presencia de MgO.- 105 P de esta resina son suspendidos en 20 P de formaldehído acuoso (al 30%) y 50 P de agua. A temperaturas hasta de 70°C no se observe ninguna reac-
25 ción, pero una carga correspondiente gelifica después

de varias horas a 80°C, pudiéndose detectar un elevado contenido de formaldehído libre.

5 Ejemplo comparativo 2 c) - Metilolación en presencia de lejía de sosa.- 105 P de la novolaca "orto" son disueltos en 150 P de n-butanol y el óxido de magnesio allí existente es neutralizado con ácido clorhídrico diluído. Tras añadirse 100 P de solución al 15% de sal común, el cloruro de magnesio es separado por lavado y la fase acuosa es separada tras sedimentación. El proceso de lavado se repite dos veces. Luego se elimina el disolvente por destilación, primero bajo presión normal y luego bajo presión reducida. Quedan 102 P de una novolaca con un punto de fusión de 50°C. Esta novolaca, tal como se describe en el Ejemplo 1b), es hecha reaccionar con 80 P de formaldehído acuoso (al 30%) en presencia de 30 P de lejía de sosa (al 33%) y 50 P de agua. En el espacio de 7 horas a 50°C disminuye a 2,8% el contenido de formaldehído y luego permanece en este valor. Un aumento de la temperatura para acelerar la reacción no manifiesta ningún éxito; el contenido de formaldehído no disminuye adicionalmente sino que la carga gelifica al llegar a 80°C.

10

15

20

25 Ejemplo comparativo 3 a).- Resol de dos etapas a temperatura elevada.- 600 P de fenol, 493 P de formaldehído acuoso (al 30%) y 1 P de ácido sulfúrico

(al 96%) son puestos en ebullición a reflujo a 100°C durante 45 minutos. Después de ello se añaden al recipiente de reacción 4,1 P de hidróxido de calcio y 210 P de formaldehído acuoso (al 30%). Se pone en ebullición durante 45 minutos adicionales, tras de lo cual el contenido de formaldehído libre es de 3,1%. A continuación se separa agua por destilación, hasta que el punto de fusión de la carga sea de aproximadamente 70 a 75°C y la resina se disuelve en 170 P de alcohol etílico. Se obtiene una solución con una viscosidad de 1.320 cP a 25°C. Después de la destilación, la solución de resina tiene un contenido de formaldehído libre de 1,7%, que no podía ser eliminado totalmente a pesar de la destilación. En la experimentación en cuanto a productos de desdoblamiento durante el endurecimiento se encontraron 0,3% de fenol y 2,1% de formaldehído, referidos ambos a la porción de resina.

Ejemplo comparativo 3 b) - En el siguiente experimento se tuvo que determinar si, por variación del tiempo pero a igualdad de carga de reacción y con iguales temperaturas de reacción a las que se describen en el Ejemplo 3a), es posible disminuir el contenido de formaldehído libre.

La segunda etapa de reacción del Ejemplo comparativo 3 a) se lleva a cabo a lo largo de 45 minu-

tos. En un total de 3 ensayos gelifican todas las cargas, ascendiendo el contenido de formaldehído libre, tras 2 1/2; 3; y 3 1/2 horas, respectivamente, a 2,3%; 1,9% y 2,1%.

5

6) Emulsión no plastificada.

a) Metilolación de la novolaca.

10 103 P de la novolaca preparada de acuerdo con el Ejemplo 1 a) son tratadas según 1 b) hasta que ya no se puede detectar nada de formaldehído. A continuación se añaden 26 P de óxido de propileno y la carga es agitada durante alrededor de 3 horas. La solución acuosa de resina es ajustada con ácido sulfúrico a un pH entre 4,5 y 5,0, es calentada a 70°C para la mejor separación de agua y luego es enfriada de nuevo a 50°C. De este modo se deposita sobre la resina una fase acuosa, que se
15 separa con cuidado. Se obtiene un rendimiento de 215 P de resina con una proporción de residuo seco de 70%.

b) Emulsión sin emulgente.

20 167 P de la novolaca de acuerdo con 6 a) son agitadas a 60-65°C con 60 P de una solución al 10% de poli(alcohol vinílico) (viscosidad 1050 cP/20°C). Resulta una emulsión gruesamente dispersa del tipo de aceite en agua con tamaños de partículas de 4 a 20 μ .

25 A partir de 240 P de esta emulsión se obtiene a 45-55°C, por adición de 25 P más de la solución al 10%

de poli(alcohol vinílico), una emulsión finamente dispersa del tipo de aceite en agua con tamaños de partículas de 1-2 μ . El contenido de sustancia sólida de la emulsión es de 50,0%, y la viscosidad es de 10.500 cP/20°C.

5

c) Emulsión con emulgente.

La carga de reacción de 6 b) es repetida con 10 P de una solución al 30% de un ácido resínico oxalcohilado (Emulgator U[®], Bayer AG); mientras que la emulsión gruesa tiene un tamaño de partículas de 2 a 10 μ , la emulsión fina tiene uno de aproximadamente 1 μ , con un contenido de sustancia sólida de 50,5% y una viscosidad de 9500 cP/20°C.

10

Las emulsiones de 6 b) y 6 c) no contienen nada de fenol libre ni nada de formaldehído. En la investigación por cromatografía de gases para la determinación de los productos de desdoblamiento que aparecen en el endurecimiento se calienta a 180°C durante 30 minutos una muestra de resina en el equipo de pirólisis de un cromatógrafo de gases (columna previa) y a continuación se determinan el fenol y el formaldehído. En ambas emulsiones no se puede detectar nada de fenol, y además se separa menos de 0,05% de formaldehído.

15

20

Las emulsiones pueden servir como barnices de secado en estufa para superficies metálicas y pueden ser endurecidas, por ejemplo, entre 160 y 200°C.

25

7) Emulsión plastificada.

215 P de la resina fenólica preparada según el Ejemplo 6 a) son mezcladas con 70 P de una resina epoxídica a base de 4,4-difenilolpropano y epíclorhidrina con un peso equivalente de epóxido de 180 a 200, así como con 70 P de una resina epoxídica basada en los mismos compuestos con un peso equivalente de epóxido de 900 a 1000, y se calienta a 80°C. 167 P de la mezcla de resinas son mezcladas con 75 P de un emulgente a base de un alcohol de grass de sebo oxalcoholado con 25 moles de óxido de etileno que ha reaccionado por adición y, añadiendo lentamente, gota a gota, 50 P de agua, son emulsionadas, al mismo tiempo que se enfría y se agita vigorosamente. Al enfriar a una temperatura entre 50 y 60°C el tipo de emulsión se invierte desde el tipo de agua en aceite al tipo de aceite en agua. Por adición de 30 P de una solución al 2% de metilcelulosa (viscosidad 6000 cP/20°C) y continuando el enfriamiento, se emulsiona ulteriormente con una agitación muy intensa. Resulta una emulsión finamente dispersa con un tamaño de partículas entre 1 y 2 μ . El contenido de sustancia sólida de la emulsión es de 54%. La viscosidad se encuentra en 1500 cP/20°C. La emulsión no contiene ni fenol libre ni formaldehído libre; al ensayar en cuanto a porciones separables no se puede detectar nada de fenol y sólo menos de 0,05% de formaldehído.

La emulsión puede ser utilizada mediante dilu-
ción adicional con agua como barniz de inmersión para su-
perficie metálicas. Proporciona películas de barniz muy
elásticas y estables frente a los productos químicos. La
5 temperatura de secado en estufa se encuentra entre 180
y 210°C.

8) Emulsión de una resina que contiene grupos
carboxilo.

a) Reacción con ácido cloroacético.

10 Una novolaca modificada con butilo de acuerdo
con el Ejemplo 2a) es tratada de acuerdo con 2 b) hasta
que en la carga ya no se puede detectar nada de formaldehi-
do. A esta carga se añaden 120 P más de lejía de sosa (al
33%) así como 116 P de cloroacetato sódico y 200 P de agua,
15 se agita, hasta que el contenido de hidróxido de sodio es
de 2,1%, y a continuación se ajusta con ácido sulfúrico a
un valor de pH de 2,5.

20 Se deja sedimentar la resina, se filtra con
succión la fase acuosa, se lava tres veces con agua desti-
lada y se obtienen 580 P de una resina con un contenido
de sustancia sólida de 73%.

b) Emulsiónamiento.

25 1000 P de la resina según 8 a) son calentados
a 80°C y mezclados con 40 P del ácido resínico oxalcohilado
del Ejemplo 6 c). Luego se vierten 450 P de una solución

al 5% de poli(alcohol vinílico) (viscosidad 1200 cP/20°C) enfriando gradualmente y agitando intensamente, invirtiéndose la emulsión a 40°C desde el tipo de agua en aceite al tipo de aceite en agua. Continuando la agitación vigorosamente y enfriando a 20°C se obtiene una emulsión finamente dispersa, cuyo tamaño de partículas se encuentra entre 0,5 y 1,5 μ .

La emulsión tiene una viscosidad de 3.500 cP/20°C. En ella no se puede detectar nada de fenol libre, nada de para-ter-butilfenol libre ni nada de formaldehído libre. Al ensayar en cuanto a productos separables según el Ejemplo 6), estas sustancias no pueden ser detectadas.

La emulsión es apropiada para la preparación de barnices de secado en estufa y para la impregnación de velos fibrosos constituidos por fibras minerales o fibras textiles, encontrándose las temperaturas de secado en estufa en general entre 150 y 200°C.

La presente solicitud que corresponde a las presentadas en la República Federal Alemana, el 23 de Marzo de 1974 bajo el número P 24 14 097.4 y el 4 de Julio de 1974 bajo el número P 24 32 153.7 se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

25-3-75

REIVINDICACIONES

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5
10
15
20

1ª.- Procedimiento para la preparación de resinas fenólicas endurecibles, que no contienen nada de fenol sin combinar ni nada de formaldehído libre y que durante el endurecimiento desprenden como máximo cantidades muy pequeñas de formaldehído, así como para el endurecimiento de las mismas, caracterizado porque se hacen reaccionar A) novolacas enlazadas mediante puentes de metileno, liberadas de fenol, que no están estructuradas predominantemente en posición "orto", con B) formaldehído en presencia de 0,15 a 1, preferiblemente 0,2 a 0,8 equivalentes de compuestos básicos en calidad de catalizadores, referido a grupos hidroxilo fenólicos, a 20 hasta 70°C, preferiblemente a 40 hasta 60°C, para formar compuestos metilólicos.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los grupos hidroxilo fenólicos y/o alifáticos presentes en las resinas fenólicas son eventualmente eterificados.

25 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones

1^a ó 2^a, caracterizado porque el contenido de fenol de la novolaca antes de la segunda etapa de reacción no excede de 1,5% y preferiblemente se encuentra por debajo de 0,5%.

5 4^a.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1^a a 3^a, caracterizado porque como catalizadores básicos para la metilolación se utilizan bases inorgánicas, preferiblemente hidróxido de potasio o de sodio.

10 5^a.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1^a a 4^a, caracterizado porque el componente fenólico en la novolaca A) es por lo menos un fenol no sustituido, al menos trifuncional, o una mezcla con por lo menos un fenol bifuncional sustituido, preferiblemente alcoholado.

15 6^a.- Procedimiento según la reivindicación 5^a, caracterizado porque los sustituyentes alcoholado consisten en cadenas rectas o ramificadas con hasta 18 átomos de carbono.

20 7^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 5^a a 6^a, caracterizado porque las novolacas A) están constituidas por mezclas de fenol y de fenoles sustituidos, en las cuales la proporción molar final asciende a más de 1 mol de fenol por cada mol de fenol sustituido.

25 8^a.- Procedimiento según una o varias de las

reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque se emplean novolacas con una proporción molar de la totalidad de los fenoles a formaldehído de 1:0,1 - 0,8, preferiblemente de 1:0,2 - 0,7.

5

9ª.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado porque el endurecimiento se efectúa mediante acción del calor o mediante catalizadores ácidos a temperaturas normales o débilmente elevadas.

10

10ª.- Procedimiento para la preparación de resinas fenólicas endurecibles.

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

15

Esta Memoria consta de treinta y cinco hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

4 ABR. 1975

P.A.

Oscar de Eizaburu
Por Poder.