



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO	10 AI
	21	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	21-7-1977	

460908

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
707.586	22-7-76	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C 08 G	

54 TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA RESINA DE RESOL DE HIDRATO DE CARBONO-FENOL"

71 SOLICITANTE (S)
CPC INTERNATIONAL, INC. (PP/5122)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
International Plaza, Englewood Cliffs, Nueva Jersey 07632, Estados Unidos de América

72 INVENTOR (ES)
John P. Gibbons y John P. Mudde

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P-66.398)

Este invento se refiere a resinas de condensación a base de hidratos de carbono y a un procedimiento para producir las y más particularmente a una resina resólica de hidrato de carbono-fenol.

Las resinas de condensación basadas en compuestos fenólicos tal como fenol y aldehidos alifáticos han sido empleadas ampliamente durante muchos años. Como es bien sabido, el aldehido, generalmente formaldehido, se hace reaccionar con fenol en presencia de un catalizador ácido o básico para formar una resina de condensación. Existen generalmente dos tipos reconocidos de resinas de fenol-formaldehido empleados corrientemente para varias aplicaciones. Una forma de resina, denominada en la técnica, resina de novolaca, se prepara por reacción de fenol en exceso con formaldehido formando una resina capaz de termoendurecimiento por la adición de un catalizador. La otra forma de resina de fenol-formaldehido se denomina en la técnica resol. Estas resinas se preparan por reacción de fenol con formaldehido en exceso formando un sistema de resina que tiene mayor solubilidad en agua que la resina de novolaca.

Las resinas resólicas se emplean ampliamente como base para adhesivos, por ejemplo, en aplicaciones de estratificación de papel y en la fabricación de madera contrachapada.

La materia prima básica para las resinas fenólicas, tanto si son resinas de novolaca como resólicas, es el petróleo. Los suministros de petróleo están siendo limitados crecientemente, y por consiguiente los precios han aumentado significativamente. Por lo tanto existe la

necesidad de sustituir al menos una parte de los componentes basados en el petróleo de las resinas fenólicas por un material más abundante y menos caro. Los hidratos de carbono, fácilmente disponibles de fuentes de plantas vegetales, son por tanto un tipo de recursos renovables idealmente adecuados para empleo en la fabricación de resinas de novolaca y resólicas.

Ha sido propuesto, como se describe en la Patente de EE.UU. Nº 1.753.030, emplear almidón como componente para las resinas fenólicas, en las que se hace reaccionar almidón con fenol en presencia de un catalizador ácido para formar una resina infusible y sólida que puede hacerse soluble en agua, haciendo reaccionar a continuación la resina con formaldehído. No se indica ninguna proporción de los reaccionantes, y por consiguiente no es posible determinar si la patente anterior se dirige o no a la producción de una resina resólica.

Una de las dificultades en que ha incurrido la producción de resinas resólicas, formando primero una resina de condensación por reacción de un hidrato de carbono, tal como almidón con fenol seguido por reacción con formaldehído reside en la falta aparente de reactividad del producto de condensación de hidrato de carbono-fenol. En la Patente de EE.UU. nº 3.215.653, se describe una composición adhesiva preparada por un esquema de reacción complejo, en el que una resina de fenol-formaldehído que se dice que es útil en aplicaciones de pegado, se prepara por reacción de una resina de fenol-formaldehído, una carga reactiva con el formaldehído y resorcina que se hacen reaccionar en condiciones alcalinas. El procedimiento des

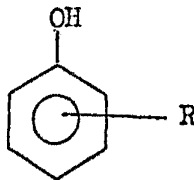
crito por la patente anterior es muy engorroso, requiriendo procedimientos de reacción complejos.

Por consiguiente es un objeto del presente invento proporcionar un sistema de resina resólida a bajo coste incorporando un hidrato de carbono no caro a niveles de sustitución relativamente altos.

Un objeto más específico del invento es proporcionar una resina resólida útil en aplicaciones de pegado y estratificación y un procedimiento para la producción de la misma, en el que una parte sustancial de la resina resólida está formada de un material de hidrato de carbono en el que la resina resólida ha mejorado las propiedades adhesivas y de resistencia al agua.

El presente invento proporciona un procedimiento para producir una resina resólida de hidrato de carbono-fenol que comprende:

- (1) hacer reaccionar en presencia de un catalizador ácido o básico un hidrato de carbono y un compuesto fenólico que tiene la fórmula



en la que R se selecciona del grupo que consiste en alcoholo de  $C_1$  a  $C_3$ , alcoxi de  $C_1$  a  $C_3$ , halógeno, hidroxilo e hidrógeno, para formar una resina intermedia, y

- (2) hacer reaccionar la resina intermedia con un aldehído alifático inferior en presencia de un

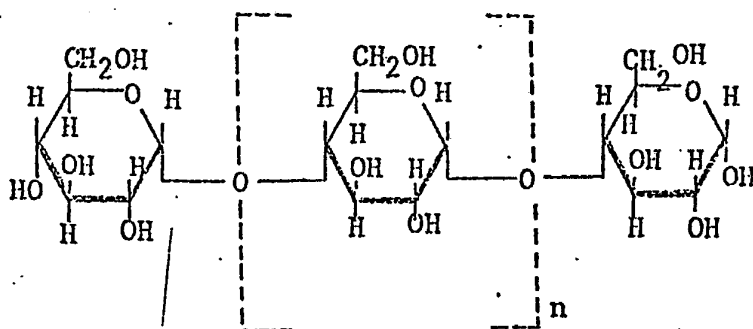
catalizador básico para formar una resina re  
sólida.

Las resinas resólicas del presente invento se ha encontrado que son particularmente adecuadas para empleo en la fabricación de adhesivos.

Es un aspecto esencial del presente invento que la reacción de la segunda etapa entre la resina de tipo furánico y el aldehído se lleve a cabo en condiciones básicas, es decir en presencia de un catalizador básico. Sin el empleo de un catalizador básico, el aldehído aparentemente no es suficientemente reactivo con la resina intermedia de tipo furánico para solubilización completa de la resina.

En la práctica de este invento, un hidrato de carbono preferido es almidón. Los almidones adecuados incluyen todas las variedades de almidón, tales como almidón de maíz, almidón de tapioca, almidón de trigo, sorgo en grano, almidón de patata, almidón de arroz, sagú, etc. Es decir incluye todos los tipos de clases de almidón, tales como almidones céreos, almidones de alto contenido en amilosa, almidones no céreos, etc. También están incluidos en la práctica de este invento los almidones modificados químicamente, dextrinas, almidones de intervalo de ebullición estrecho y almidones pregelatinizados. Los almidones que se emplean en la presente memoria incluyen también almidones en bruto tales como almidón de molino, harina de maíz, harina de trigo, sémola de cerveza, arroz triturado, etc.

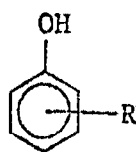
En general, pueden emplearse almidones que tengan la estructura siguiente:



en la que  $n$ , que designa el número de unidades de repetición, puede variar hasta  $10^6$ .

Además de almidones, pueden también emplearse mono-, di- y trisacáridos tales como dextrosa, maltosa, maltotriosa, lactosa, glicógeno, glucosidos, jarabes de maiz y similares.

Los compuestos fenólicos empleados en la práctica de este invento tienen la fórmula:



en la que  $R$  es un grupo seleccionado de alcoholo de  $C_1$  a  $C_3$ , alcoxi de  $C_1$  a  $C_3$ , halógeno, hidroxilo e hidrógeno. El compuesto fenólico preferido es fenol, pero otros compuestos fenólicos incluyen cresol, clorofenol, bromofenol, resorcina y similares.

Los catalizadores ácidos empleados en la primera etapa para promover la reacción entre el hidrato de carbono y el fenol son típicos de los catalizadores ácidos em

pleados en la condensación de aldehído con fenoles. Están incluidos los ácidos minerales fuertes tales como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, etc; los ácidos sulfónicos tales como ácido paratoluensulfónico, ácido naftalensulfónico, etc; tricloruro de azufre, trifluoruro de antimonio, trifluoruro de boro así como otros catalizadores ácidos bien conocidos.

Las proporciones relativas de fenol a hidrato de carbono empleadas en la reacción de la primera etapa para producir una resina de tipo furánico pueden variar dentro de límites relativamente amplios. En general, la cantidad de fenol empleada varía de 0,5 a 10 moles de compuesto fenólico por cada mol de hidrato de carbono empleado, y preferiblemente 0,75 a 5 moles de compuesto fenólico por mol de hidrato de carbono (expresado como monosacárido). Una de las ventajas del presente invento radica en el hecho de que el sistema de resina del presente invento puede incorporar niveles relativamente elevados de hidrato de carbono sin afectar perjudicialmente las propiedades de la resina resólida resultante.

La reacción de la primera etapa se lleva a cabo generalmente a una temperatura relativamente alta, preferiblemente temperaturas superiores a 100°C. Los mejores resultados se obtienen generalmente cuando la temperatura de reacción varía entre 100-200°C. La reacción se efectúa mejor haciendo reaccionar el compuesto fenólico con el hidrato de carbono en un medio de reacción acuoso, siendo la técnica preferida llevar a reflujo los reaccionantes en presencia de los catalizadores para producir la resina de tipo furánico de la primera etapa. Preferiblemente la reac

ción se continúa durante suficiente tiempo para generar al menos 0,75, pero menos de 5 moles de agua de condensación por mol de reaccionante de hidrato de carbono (expresado como monosacárido), para formar una resina intermedia líquida.

En la segunda etapa de la reacción, se añade formaldehído en una cantidad suficiente para solubilizar la resina de tipo furánico formada en la primera etapa y con ello formar una resina resólida. La cantidad de formaldehído empleada deberá ser una cantidad suficiente para solubilizar el sistema de resina. Se ha encontrado que pueden obtenerse los mejores resultados cuando la cantidad de aldehído (formaldehído, acetaldehído o propionaldehído) varía de 1,05 a 2,0 moles de aldehído por mol de fenol, preferiblemente 1,05 a 1,75 moles de aldehído por mol de fenol.

El empleo de un catalizador básico en la reacción de la segunda etapa en la que se hace reaccionar el aldehído con la resina intermedia de tipo furánico es, como se ha citado antes, un concepto importante del invento. Puede emplearse cualquier número de catalizadores básicos en la práctica de este invento, los cuales son bien conocidos por los expertos en la técnica. Están incluidos los hidróxidos de metales alcalinos (por ejemplo hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, etc.), óxidos e hidróxidos de metales alcalino-térreos (por ejemplo óxido de calcio, óxido de bario, óxido de magnesio, etc.) así como amoníaco y bases similares. En general, el catalizador básico debe emplearse en una cantidad suficiente para ajustar el pH del medio de reacción de la segunda etapa a al menos 8,0.

Debido a que las resinas resólidas producidas en

la segunda etapa de la reacción tienden a formar geles en condiciones fuertes, generalmente se prefiere emplear condiciones de reacción relativamente suaves en la segunda etapa. Mejores resultados se obtienen usualmente cuando la temperatura del medio de reacción de la segunda etapa es inferior a 100°C.

De acuerdo con otro concepto del presente invento, también es posible realizar tanto la primera como la segunda etapa de la reacción en presencia de un catalizador básico del tipo antes descrito. Este procedimiento tiene la ventaja de evitar la neutralización del catalizador ácido al finalizar la primera etapa de la reacción.

Este invento se ilustra además por los ejemplos siguientes, que sin embargo no han de considerarse como limitativos en ningún aspecto. Todas las partes y porcentajes a menos que se exprese otra cosa, son en peso.

#### EJEMPLO 1

##### Empleo de BaO como catalizador

310 g de fenol (que contiene 28 g de agua), 3 moles

180 g de dextrosa ( 1 mol )

9 g de óxido de bario

se colocaron en un recipiente para resina de 500 ml equipado con un agitador, termómetro y condensador de gases desprendidos. Los materiales se calentaron con agitación a 178°C durante 3-1/2 horas, y se recogieron 83 cc de agua (aproximadamente 3 moles de agua/mol de dextrosa). La resina resultante tenía una viscosidad muy baja a la temperatura de reacción. Se enfrió a 70°C y se añadieron gradualmente 284 g de formaldehído al 37% (3,5 moles). Puesto que

no se observó exotermia, la temperatura se elevó hasta la de reflujo (103°C) y se añadieron 10 cc de amoníaco concentrado. Se continuó el reflujo durante 4 horas, hasta que la viscosidad alcanzó 24 centistokes. La resina se ajustó al 50% de sólidos con metanol y se neutralizó a pH 6,0 con  $H_2SO_4$ . La solución de resina se ensayó a continuación en estratificados. El estratificado de papel resultante resistió un ensayo con agua hirviendo durante 24 horas sin levantarse ampollas.

Aunque el estratificado resultante no pasó al ensayo final (48 horas), el ejemplo ilustra la gran estabilidad de la resina y muestra un modo eficaz de controlar la reacción exotérmica del formaldehído con el producto de reacción de la primera etapa.

#### EJEMPLO 2

##### Empleo de niveles superiores de dextrosa

270 g (1-1/2 moles) de dextrosa

315 g de fenol que contiene 33 g de agua (3 moles)

1 ml de  $H_2SO_4$  5N

se colocaron en un recipiente para resina de 1000 ml equipado como se ha mencionado en el Ejemplo 1. Se calentó gradualmente durante 5-1/2 horas a 192°C, separándose por destilación durante dicho tiempo un total de 88 ml de agua, junto con 12 ml de fenol. Después de enfriar a 100°C, los 12 ml de fenol se devolvieron al recipiente junto con 36 cc de agua (para reducir la viscosidad a temperaturas inferiores) y 13 g de  $Ca(OH)_2$ . Se continuó el enfriamiento hasta que se alcanzó 70°C en cuyo momento se añadieron 284

g (3,5 moles) de formaldehído al 37% en dos porciones de 142 g cada una. Después de la primera adición, la temperatura subió a 76°C debido a la exotermia. La segunda adición bajó la temperatura a 60°C, en la que se mantuvo durante 3 horas, sin aplicación externa de calor. Esta resina se diluyó también con metanol hasta un contenido de sólidos del 50% y los estratificados preparados con esta resina mostraron levantamiento de ampollas muy ligero después de inmersión durante 48 horas en agua hirviendo.

### EJEMPLO 3

#### Empleo de almidón en lugar de dextrosa

180 g de almidón 3005 (1 mol)

316 g de fenol que contiene 33 g de agua (3 moles)

4 ml de  $H_2SO_4$  5N

se colocaron en un recipiente para resina de 500 ml equipado como antes. El contenido se calentó por medio de un baño de aceite mantenido a 150°C. A una temperatura de 113°C, el almidón gelatinizó dando como resultado partículas "coaguladas" que daban vueltas en el fenol agitado. Después de aproximadamente 5 minutos, el almidón se había disgregado suficientemente para agitación fácil y se continuó calentando durante 4-1/2 horas a una temperatura del recipiente de 145°-148°C. Se separaron por destilación 64 cc de agua, junto con 10 cc de fenol. La resina, que todavía era muy líquida, se enfrió a 80°C y el fenol se devolvió al recipiente junto con 36 cc de agua y 13 g de  $Ca(OH)_2$ . Se añadió formaldehído (284 g, 3,5 moles de solución acuosa de formaldehído al 37%) durante un período de 15 minutos,

durante el cual la temperatura se mantuvo entre 65° y 74°C. Después de añadirse todo el formaldehído, la temperatura se mantuvo a 64°C durante 2 horas. La resina se diluyó hasta un contenido en sólidos del 50%, se ajustó el pH a 6,0 y la resina se evaluó en estratificados de papel. Los estratificados resistieron 48 horas la inmersión en agua hirviendo sin levantarse ampollas.

A continuación se describen los procedimientos empleados para las preparaciones de los estratificados y para los ensayos:

Estratificación: Las resinas se llevaron a un pH de 6,0 empleando  $H_2SO_4$  al 50% y se diluyeron con metanol hasta un contenido en sólidos total de aproximadamente 50%. Los estratificados se prepararon de acuerdo con los métodos NEMA de Westvaco (CP 25-75) saturando papel Kraft (60 kg), que se cortó en hojas de 15 cm x 15 cm para impregnación.

Doce (12) hojas se impregnaron a un contenido de resina del 35%-50%. Las hojas se colocaron en la resina y se dejaron empapar durante aproximadamente 0,5 minutos. Los papeles revestidos de resina se hicieron pasar luego a través de cilindros de caucho con pesos de 200 g unidos a cada extremo del cilindro superior, para exprimir el exceso de resina. Después de pasar a través de los cilindros, las hojas se secaron al aire durante aproximadamente 1 hora, seguido si fuera necesario, de secado en una estufa de tiro forzado a 110°C hasta alcanzar un flujo del 6%-10% (véase Métodos de ensayo). Después de la determinación del contenido de resina, se formaron estratificados moldeando por compresión 5 hojas entre dos placas de cromo durante 20 minutos a 160°C y a una presión de 87,5 kg/cm<sup>2</sup>. Las mues-

tras se enfriaron en la prensa a la temperatura ambiente, se separaron y ensayaron.

Viscosidad: Se empleó un viscosímetro Cannon-Fenske, Tamaño 200, a 30°C.

Contenido de volátiles: Se colocó una muestra de papel impregnado en una estufa a 160°C durante 10 minutos. La pérdida de peso después del calentamiento, dividida por el peso antes del calentamiento por 100 se denomina el porcentaje de volátiles. Para llegar al nivel deseado de contenido de volátiles del 4%-8%, las hojas se curaron previamente a 110°C para aumentar los intervalos de tiempo.

Contenido de resina: Se pesó una muestra de papel impregnado y secado. Una muestra del tamaño correspondiente del papel original se pesó para obtener el peso base. La diferencia de peso dividida por el peso de la hoja impregnada por 100 es el tanto por ciento de contenido de resina.

Ensayo de flujo : Se tomaron diez (10) discos de 4,06 cm de diámetro cortados de una hoja impregnada y secada y se comprimieron durante 4 minutos entre hojas Mylar a 160°C y una presión de 87,5 kg/cm<sup>2</sup>. La diferencia en peso de los discos antes de la estratificación y después del curado y separación de la "rebaba", o flujo de resina, dividida por el peso del disco no comprimido por 100 es el tanto por ciento de flujo.

Ensayo de inmersión en agua: Trozos previamente pesados de estratificado se sumergen en agua destilada hirviendo durante 48 horas (NEMA LP-2-207 requiere solamente 2 horas). Las muestras se limpian en seco, se pesan e inspeccionan en cuanto al aspecto superficial.

La Tabla I resume las diversas propiedades de la resina.

Resi- na del Ejem- plo	Visco- sidad a) cps	Con- tenido de re- sina %	Flu- jo, %	Ensayo de inmersión en agua b)		Aspecto
				% de agua absor- bida	% de pérdi- da de peso	
1	44	35	12	-	-	Ninguna ampolla
2	37	41	7,8	9,3	11,6	Pequeñas ampollas
3	25	38	7,0	9,6	7,3	Ninguna ampolla

a) Después de dilución hasta un contenido de sólidos del 50%

b) Después de hervir 48 horas

#### Resinas resólicas para adhesivos de madera contrachapada

Unos de los principales requerimientos de un adhesivo de madera contrachapada es un curado rápido (5-6 minutos para un conjunto de 5 capas). Con el fin de obtener un curado rápido, el nivel de formaldehído se aumentó significativamente sobre el nivel en los resoles para estratificados de papel. Lo siguiente son algunos ejemplos.

#### EJEMPLO 4

227 g de fenol (10% de agua) 2,16 moles

130 g de almidón 3005 (0,72 moles)

6 ml de  $H_2SO_4$  5N

se colocaron en un matraz para resina de 1000 ml equipado

con agitador, termómetro y condensador de gases desprendidos. Se calentó por medio de un baño de aceite mantenido a 150°C durante 3-1/2 horas, separándose durante dicho tiempo 67 cc de agua junto con 13 cc de fenol. Se enfrió a 80°C y los 13 cc de fenol se devolvieron al matraz junto a 30 cc de agua y 11,7 g de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Se continuó enfriando hasta que se alcanzó 54°C en cuyo momento se añadieron 307 g (3,7 moles) de formaldehído al 37%. La temperatura aumentó debido a la exotermia a 70°C en 15 minutos y se realizó una segunda adición de 307 g de formaldehído. Después que la exotermia se hubo calmado, la resina se calentó a 80°C y se mantuvo así durante 185 minutos. Después de enfriamiento a la temperatura ambiente, se añadieron 129 cc de solución de NaOH al 50% llevando el pH a 11,7. Los sólidos se ajustaron al 40% con 100 cc de agua.

Viscosidad Brookfield - 2420 cps (husillo nº 4, 20 rpm). La resina se evaluó como adhesivo para madera con trachapada como sigue:

Agua destilada	62,1 g
Harina de trigo dura	11,0 g
Norparfil (una carga)	27,5 g
Resina	39,6 g
NaOH al 50%	11,0 g
Carbonato de sodio	3,3 g
Resina	135,9 g

Después de cada adición se empleó un tiempo especificado para mezclar los ingredientes. Se aplicó entonces la composición a 5 hojas de chapa de madera Douglas Fir de 30,5 x 30,5 cm, a un nivel de 305 gramos/m<sup>2</sup> de chapa de madera. Las capas se apilaron y se curaron en una prensa pre

viamente calentada (140,5°C) a 12 kg/cm<sup>2</sup> durante el tiempo mínimo suficiente para curar el adhesivo. Con la resina del Ejemplo 4, se obtuvo un tiempo de curado de 6-1/4 minutos.

#### EJEMPLO 5

##### Tiempo de reacción global más corto

227 g de fenol que contiene agua al 10% (2,16 moles)

130 g de almidón 3005 (0,72 moles)

9,9 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5N

La reacción se llevó a cabo como en el Ejemplo 4, excepto que el tiempo para la reacción de almidón con fenol se redujo a 1 hora a 150°C. El destilado obtenido era de 94 cc, de los cuales 27 cc era fenol.

La resina se enfrió a 108°C y todo el destilado se devolvió al recipiente junto con 11,7 g de Ca(OH)<sub>2</sub>. Se continuó enfriando hasta que se alcanzaron 87°C en cuyo momento se añadieron 307 g de formaldehído (37%). Después de 10 minutos, se añadieron otros 307 g de formaldehído y la temperatura se llevó gradualmente a 90°C, en la que se mantuvo durante 1 hora. La solución de resina se enfrió entonces a la temperatura ambiente. Se añadieron 124 cc de NaOH (solución al 50%) para llevar el pH a 11,7 y los sólidos se ajustaron con agua al 40%. La viscosidad Brookfield era 9200 cps. Después de mezclarse como en el Ejemplo 4, el adhesivo se ensayó como se ha descrito en el Ejemplo 4. Mostró un tiempo de curado de 5-1/2 minutos.

#### EJEMPLO 6

##### Empleo de niveles más altos de almidón

227 g de fenol que contiene 10% de agua (2,15 moles)

194 g de almidón 3005 (1,1 mol)

11,5 g de  $H_2SO_4$  5N

La reacción transcurrió como en el Ejemplo 5 y de nuevo transcurrió durante 1 hora a 150°C, obteniéndose durante dicho tiempo 107 cc de destilado (31 cc de fenol). Se en frió a 120°C y todo el destilado se devolvió al recipiente junto con 11,7 g de  $Ca(OH)_2$ . Se continuó enfriando has ta que se alcanzó 70°C. Se añadieron entonces 307 g de formaldehído al 37% y después de 10 minutos se añadió una segunda porción de 307 g de formaldehído. La temperatura se subió luego lentamente a 90°C y se mantuvo allí duran- te 80 minutos. Después de enfriar se llevó el pH a 11,5 con 123 g de NaOH al 50%. La viscosidad Brookfield era 1560 cps.

La resina se mezcló y ensayó como se ha descri- to en el Ejemplo 4. Después de 5-1/2 minutos en la prensa, la resina no se curó completamente como se pone de mani- fiesto por la desestratificación. Después de 6-1/2 minu- tos, la resina casi estaba curada, a 7-1/2 minutos se ob tuvo un curado completo.

Las resinas se ensayaron también en cuanto a la resistencia al agua. Este ensayo consiste en sumergir las muestras de madera contrachapada en agua hirviendo duran- te cuatro horas, secar 20 horas a 63°C y volver a sumergir las muestras en agua hirviendo durante cuatro horas más. Todas las muestras antes mencionadas resistieron este en sayo, excepto la última (Ejemplo 6) que mostró una ligera desestratificación entre las capas de en medio.

#### EJEMPLO 7

180 g (1 mol) de dextrosa

282 g (3 moles) de fenol

1 g de  $H_2SO_4$  5 Normal

se cargaron a un recipiente para resina, equipado con un agitador, termómetro y condensador. El contenido se calentó gradualmente, con agitación a  $180^{\circ}C$  y se separaron por destilación aproximadamente 3 moles (54 cc) de agua de reacción, junto con una pequeña cantidad de fenol sin reaccionar. El fenol se devolvió al recipiente, la resina se enfrió a  $95^{\circ}C$  y se añadieron 36 cc de agua para reducir la viscosidad. Se añadieron entonces 13 g de  $Ca(OH)_2$  como catalizador para la segunda etapa de reacción. Se continuó enfriando hasta que se alcanzaron  $75^{\circ}C$  y se añadieron por incrementos 284 g de formaldehído (solución al 37%) 3,5 moles. La temperatura descendió a  $60^{\circ}C$  durante esta adición y aumentó luego a  $65^{\circ}C$  debido a una reacción exotérmica entre el fenol y el formaldehído.

La temperatura se mantuvo a  $65^{\circ}$ - $55^{\circ}C$  durante 1-1/2 horas. En este momento la resina era bastante viscosa, negra y no contenía formaldehído libre según se determinó por análisis. Después de dilución con agua/metanol 50/50 hasta un contenido en sólidos del 50%, se ajustó el pH con  $H_2SO_4$  a pH 6,0, y la resina se evaluó impregnando papel. Los estratificados se prensaron de la forma usual y se ensayaron por inmersión durante 48 horas en agua hirviendo. Los estratificados no mostraron indicación de ampollas después de este ensayo.

Intentos anteriores en los que se añadía dextrosa tal cual a diversos resoles fenólicos muestran que los estratificados de ensayo, preparados en condiciones idénticas, forman ampollas después de solamente 2 horas de in

mersión en agua hirviendo.

El ejemplo siguiente muestra la necesidad de emplear un catalizador básico en la segunda etapa de la reacción en la que la resina de tipo furánico se solubiliza con aldehído.

#### EJEMPLO 8

315 g de fenol (que contiene 33 g de agua)

180 g de dextrosa

5 cc de  $H_2SO_4$  5N

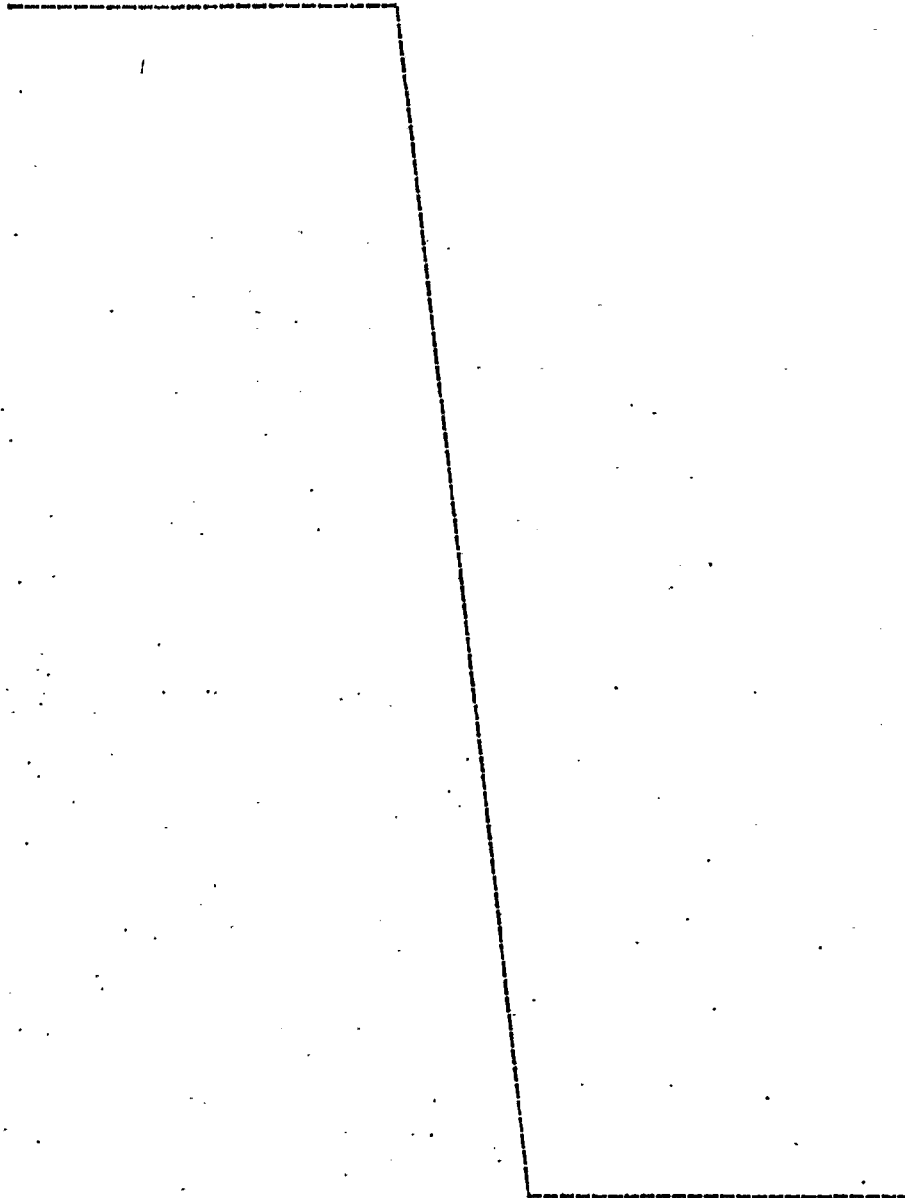
se colocaron en un recipiente para resina de 1000 ml y se calentaron con agitación durante 130 minutos a 160°C. Durante este período, se separaron por destilación 83 cc de agua, junto con 15 cc de fenol. Teniendo en cuenta los 33 gramos de agua presentes en el fenol, el agua (83 - 33 = 50) corresponde proxímadamente a la separación de 3 moles de agua por unidad de dextrosa para formar HMF.

La resina así obtenida se enfrió a 70°C y se añadieron 184 g de formaldehído (37 %). La temperatura se mantuvo a 70°C por medio de un baño de agua durante 4 horas.

La resina se empleó luego para impregnar papel Kraft como se ha descrito en lo que antecede. No curó completamente cuando se prensó a 135°C y el estratificado cedió en partes cuando se sumergió en agua hirviendo. Este ejemplo ilustra que son necesarias condiciones básicas para obtener un curado adecuado de la resina de fenol/hidrato de carbono extendida con formaldehído.

Será evidente de la descripción y ejemplos anteriores que el presente invento proporciona una técnica sencilla para la producción de resinas resólicas menos caras

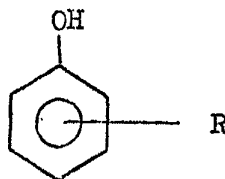
cuando se compara con la técnica anterior. Las resinas producidas de acuerdo con la práctica de este invento son particularmente adecuadas en aplicaciones en las que es difícil la adición de un agente de curado a la resina (tal como la hexametilentetraamina empleada usualmente con resinas de novolaca), como en la fabricación de estratificados adhesivos para madera en partículas, y similares, como se ha descrito.



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:

1ª.- Un procedimiento para la obtención de una resina de resol de hidrato de carbono-fenol que comprende: (1) hacer reaccionar en presencia de un catalizador ácido o básico un hidrato de carbono y un compuesto fenólico que tiene la fórmula



en la que R se selecciona del grupo que consiste en alcohol de C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub>, alcoxi de C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub>, halógeno, hidroxilo e hidrógeno, para formar un intermedio de resina, y (2) hacer reaccionar el intermedio de resina con un aldehído alifático inferior en presencia de un catalizador básico para formar una resina resólica.

2ª.- Un procedimiento como se ha definido en la reivindicación 1ª, en el que el hidrato de carbono es almidón.

3ª.- Un procedimiento como se ha definido en la reivindicación 1ª o la reivindicación 2ª, en el que el catalizador empleado en la etapa (1) es un catalizador ácido.

4ª.- Un procedimiento como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que la etapa (1) se lleva a cabo a una temperatura por encima de 100°C.

5ª.- Un procedimiento como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que la relación molar del compuesto fenólico al hidrato de carbono, expresado como monosacárido, está en el intervalo de 0,5 a 10.

6ª.- Un procedimiento como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que la relación molar de aldehído a compuesto fenólico está en el intervalo de 1,05 a 2,0.

7ª.- Un procedimiento como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, en el que la etapa (2) se lleva a cabo a una temperatura por debajo de 100°C.

8ª.- Un procedimiento como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, en el que la reacción de la etapa (1) se continúa durante un tiempo suficiente para generar al menos 0,75, pero menos de 5, moles de agua de condensación por mol de reaccionante de hidrato de carbono, expresado como monosacárido, para formar una resina intermedia líquida.

9ª.- Un procedimiento para la obtención de una resina de resol de hidrato de carbono-fenol.

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

Esta Memoria consta de veintidós hojas escritas a máquina por una sola cara.

25.11.377

Madrid,

P.A.

Fernando de Elizaburu  
Per Poder.



EBL.

