MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial

Concedido el Registro de esta [illegible] con los datos que [illegible] esente descripción y [illegible] contenido de la Memoria adjunta.

(19) ES (11) (21) NUMERO 475.964 (22) FECHA DE PRESENTACION 13-12-78 (10) A1

ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:

(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
860.287	14 de diciembre de 1.977	EE.UU. de A.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	

(54) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES DE MOLDEO RESOLICAS, SOLIDAS, PARTICULADAS, TERMO-REACTIVAS Y SUSTANCIALMENTE INSOLUBLES EN AGUA.

(71) SOLICITANTE (S)

UNION CARBIDE CORPORATION

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

270 Park Avenue, New York, State of New York, 10017, EE.UU. de A.

(72) INVENTOR (ES)

JOHN WYNSTRA
SIDNEY JOSEPH SCHULTZ

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO

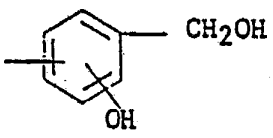
UNE A-4 MOD. 3106

UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

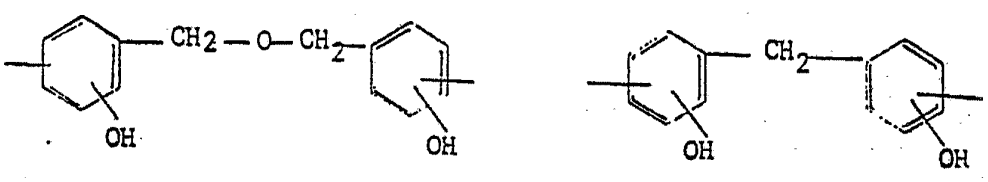
Esta invención se relaciona con un procedimiento para la producción de composiciones de moldeo termoendurecibles y, más particularmente, para la preparación de composiciones de moldeo resólicas (una sola etapa) en forma particulada, insolubles en agua.

Aunque durante más de medio siglo las resinas resólicas (una sola etapa) fenólicas, termo-reactivas, fusibles, sólidas, que pueden ser combinadas para formar un material de moldeo, se han obtenido esencialmente por el mismo procedimiento, la fabricación de estas resinas exhibe ciertas dificultades en cuanto al control del producto y a la reproducibilidad de un lote a otro.

Para fabricar un resol, se hace reaccionar fenol con un exceso molar de formalina, empleando un catalizador básico. Bajo condiciones alcalinas, el fenol y el formaldehido se condensan para formar metiloles:



La condensación adicional se traduce en la formación de éteres metilénicos y metilenos:



Debido a la polifuncionalidad del sistema y a la ele-

vada relación molar de formaldehido a fenol (normalmente 1,3 a 1,8), la condensación de estas últimas estructuras no puede proceder de forma rápida antes de que se presente la gelificación.

En el proceso convencional de fabricación de resoles, el fenol, formalina (solución acuosa de formaldehido) y el catalizador básico se mantienen a una temperatura de 70 a 100ºC durante un tiempo predeterminado, para convertir practicamente la totalidad del formaldehido a metilol. A continuación el lote se deshidrata a una baja temperatura, en una etapa de destilación a presión reducida, de modo que la resina con 100% de sólidos pueda ponerse, a temperatura elevada, en el grado deseado de concentración. Sobre muestras tomadas a intervalos regulares, se lleva a cabo un ensayo del tiempo de gelificación en placa caliente (150ºC), estimándose el tiempo de alcance de un punto final preseleccionado. En este momento, la resina fundida se descarga tan rapidamente como sea posible en refrigeradores de resina encamisados con agua. Se ha observado que los tiempos de gelificación de muestras tomadas al comienzo de la descarga, en el punto medio y al final de la descarga, difieren considerablemente, puesto que la resina caliente continua vanzando en el destilador antes de que pueda descargarse completamente. La resina resólica final es un sólido frágil amorfo que tiene una temperatura de transición vítrea no mucho mayor que la temperatura ambiente.

Por otro lado, las resinas fenólicas de dos etapas (novolacas) son incapaces de gelificación y, por tanto, son mucho menos críticas de fabricar. Puede entenderse facilmente que, siempre y cuando sea posible, se utilizan preferentemente de forma comercial las resinas de dos etapas, más hexa (es decir, hexametilentetramina) para proporcionar el curado. Sin embargo, existen ciertas aplicaciones para las cuales pueden preferirse las

características de las resinas de una sola etapa. Una de tales aplicaciones consiste en la de las resinas pulverizadas en donde es indeseable un sistema de resina de dos etapas/hexa debido a la volatilidad del hexa. Otro incentivo para proporcionar un proceso mejorado de obtención de resina resólica particulada, puede encontrarse en el menor coste del formaldehido que el fenol, de modo que los resoles tengan normalmente una ventaja en lo que se refiere al coste de las materias primas con relación a las novolacas.

Tal y como es normal en la preparación de composiciones de moldeo de resinas termoendurecibles, las resinas termoendurecibles se combinan con materiales de refuerzo y otras cargas para realzar la resistencia física y otras propiedades de los artículos fabricados a partir de tales resinas. Los materiales de carga pueden encontrarse en forma de partículas fibrosas o no fibrosas y pueden ser inorgánicos u orgánicos. Los materiales de moldeo de resinas fenólicas son, en general, preparados en una operación en la cual se mezclan la resina resólica o de novolaca previamente preparada, agentes de curado, cargas, agentes de desprendimiento del molde, pigmentos, etc., y la mezcla se avanza a una etapa B en un molino caliente de dos rodillos, extruder de combinación, mezclador Banbury, y similares. Después de un ciclo de combinación específico, el compuesto se separa, se enfría y se muele a un polvo basto. El hecho de proporcionar un procedimiento para la preparación directa de compuestos de moldeo resólicos en forma particulada, elimina ambas operaciones separadas de combinación y molturación y, por tanto, sería altamente deseable lograr un procedimiento de tales características, tanto por razones económicas como al ser más adecuado desde el punto de vista ecológico, puesto que esencialmente se eliminarían los problemas de formación de polvo asociados con la molturación.

La literatura publicada ha mencionado de vez en cuando la producción de resinas fenólicas en polvo o en forma particulada a partir de dispersiones, normalmente dispersiones acuosas, por separación del medio dispersante. Por ejemplo, existen referencias al secado de suspensiones o dispersiones acuosas de resinas fenólicas para dejar un resíduo en polvo seco. Puede mencionarse a este respecto la Patente USA No. 3.069.178 de Dent et al. La Patente USA No. 1.976.433 de Cheetham, describe la precipitación conjunta de una resina fenólica y una carga para producir una mezcla íntima de la resina y de la carga. Diversas patentes describen el secado por aspersión de mezclas acuosas de resinas fenólicas para producir una resina fenólica seca, pero normalmente soluble en agua. A este respecto pueden mencionarse la Patente USA No. 2.186.369 de Dike, la Patente USA No. 2.675.336 de Stephan y la Patente USA No. 2.489.336 de Spahr et al. La Patente USA No. 3.850.868 de Wismer et al. describe la producción de perlas inertes de resinas fenólicas por reacción fenol con 1 a 3 moles de formaldehido en un medio acuoso básico, para formar un prepolímero, el cual se mezcla con un coloide protector tal como alcohol polivinílico, se polimeriza totalmente el prepolímero por acidificación y se calienta la mezcla bajo agitación para formar las perlas inertes, tras lo cual se separa el agua. La Patente USA No. 3.743.619 de Kooguchi et al., describe la producción de polvos de novolaca por separación de agua de una dispersión acuosa de una novolaca. En la Patente suiza No. 153.843 (Chem. Abs. 1933, 27, 1113), de Spitzer se propone la precipitación de masas plásticas a partir de soluciones coloidales por adición de un hidrosol de urea-formaldehido. Bresser, en British Plastics and Moulded Products Trader, Agosto 1932, 4, 105, 112, describe la preparación de precipitados de

resina fenólica por dilución, "salificación" o acidificación de una suspensión acuosa de resina fenólica que contiene un agente dispersante o coloide protector. A este respecto, Bresser cita D. R. P. 516.677).

En la Patente USA No. 1.807.545 de Ostersetzer et al., se describe la producción de polvos mediante reacción de fenol y formaldehido en un medio acuoso alcalino, en presencia de un coloide protector, tal como goma arábiga, seguido por precipitación de un polvo a partir de la mezcla de reacción. El ejemplo 2 de esta patente, en donde el catalizador básico es una mezcla de hidróxido sódico y amoniaco, fue seguido tan estrechamente como fue posible. Por falta de detalles en el ejemplo fue difícil relacionar el punto final y el ciclo de reacción. Empleando condiciones de reacción (15 minutos a 85ºC) para obtener una resina con un punto final del tiempo de gelificación en placa caliente (150ºC) de 60 a 90 segundos, se preparó una emulsión de una resina fenólica líquida que pasó a través de un filtro. En un experimento repetido, utilizando un mayor tiempo de reflujo (1,5 horas a 100ºC), se produjo un producto filtrable, pero gelificado, que no obstante sinterizó tras el almacenamiento.

En la solicitud USA copendiente No. de Serie 776.881 de Wynstra et al, presentada el 14 de marzo de 1.977, se describe un procedimiento para preparar directamente resinas resólicas particuladas, sólidas, sustancialmente insolubles en agua, que comprende las etapas de (a) reaccionar formaldehido, un fenol y hexametilentetramina a un compuesto que contiene hidrógeno amínico, en un medio acuoso que contiene un coloide protector, durante un periodo de tiempo y a una temperatura tales que se obtenga una dispersión acuosa de una resólica sólida en estado particula-

do y (b) recuperación del resol particulado de la dispersión acuosa. Sin embargo, la citada descripción se relaciona exclusivamente con la preparación directa de resinas resólicas fenólicas particuladas y no describe un procedimiento para preparar directamente composiciones de moldeo de resoles fenólicos particulados, conteniendo materiales de carga de cualquier tipo.

Según otra técnica anterior, se ha descrito la preparación de dispersiones acuosas de resinas fenólicas utilizando varios agentes interfaciales. Esta técnica anterior no describe el aislamiento de la resina reactiva dispersada por separación del agua. Como ejemplos ilustrativos de esta técnica anterior pueden mencionarse la Patente USA No. 3.823.103 de Harding, la Patente USA No. 3.666.694 de Ingram y la Patente USA No. 3.862.060 de Anderson et al.

De acuerdo con la presente invención se proporciona un procedimiento para la producción de compuestos de moldeo resólicos particulados, sólidos, termo-reactivos, sustancialmente insolubles en agua, que comprende las etapas de:

(a) reaccionar formaldehido, un fenol y hexametilentetramina a un compuesto que contiene hidrógeno amínico, en un medio acuoso que contiene un material de carga sustancialmente insoluble en agua que tiene puntos reactivos sobre la superficie del mismo que se enlazan químicamente con una resina fenólica, y una cantidad eficaz de un coloide protector, durante un periodo de tiempo y a una temperatura suficientes para producir una dispersión acuosa de una composición de moldeo resólica termoendurecible conteniendo carga, sólida, particulada, termo-reactiva, sustancialmente insoluble en agua, que ha sido avanzada al grado deseado;

(b) recuperar de la dispersión acuosa el citado

resol conteniendo carga, en forma particulada.

El material de carga usado en el medio acuoso se encuentra en una cantidad que proporcione una composición de moldeo conteniendo hasta 75 % en peso aproximadamente y con preferencia de 40 a 60 % en peso aproximadamente, basado en el peso de la composición, de una carga de refuerzo para la resina.

En esta invención se aplican las siguientes definiciones:

Sólido particulado: Este término se refiere a un sólido finamente dividido, sustancialmente de libre fluencia. Por el término "sólido" se quiere dar a entender una resina conteniendo carga en donde la porción de resina tiene un punto de reblandecimiento (temperatura de transición vítrea) por encima de 30ºC aproximadamente, y con preferencia de 40ºC aproximadamente.

Composición de moldeo: Mezcla íntima de resina fenólica, cargas, agentes de curado, etc., en forma particulada, de láminas y similares, que puede conformarse, usando calor y presión, a un estado de resina termoendurecible que tiene diversas formas, tamaños y configuraciones.

Termo-reactiva: Este término se refiere a una resina fenólica que es capaz de polimerización a una velocidad utilmente práctica cuando se somete a temperaturas elevadas, por ejemplo temperaturas superiores a unos 100ºC. Normalmente, tales resinas avanzarán lentamente, pero de forma medible, incluso a temperaturas inferiores.

Resina fenólica: Un producto de condensación de un fenol y un aldehido, normalmente formaldehido.

Resol: Una resina fenólica producida utilizando cantidades al menos equimolares y normalmente más, de aldehido. En la fabricación de resoles se utilizan convencionalmente catalizadores básí-

cos. Tal y como se utiliza en la técnica, el término "resol" se refiere a resinas fenólicas que contienen reactividad de utilidad, en contraposición con las resinas totalmente polimerizadas o curadas.

Sustancialmente insoluble en agua: Se refiere a una resina o composición de resina fenólica que, si bien puede muy bien contener una proporción definida de componentes solubles en agua (tales como fenol o metilolfenoles mononucleares sin reaccionar), es capaz de existir como una fase separada en un medio acuoso.

Coloide protector: Una composición que es capaz de promover la producción, o de mantener, de una composición de resina fenólica conteniendo carga en dispersión acuosa, en donde la resina fenólica es la fase dispersa y el medio acuoso es la fase dispersante o contínua.

Dispersión acuosa: Tal y como aquí se emplea, una dispersión acuosa es una dispersión en donde la fase dispersante o contínua está compuesta principalmente de agua, aunque algún material orgánico se disolverá en la fase acuosa y parte del agua estará contenida en la fase de resina dispersa.

Hidrógeno amínico: Se refiere a un átomo de hidrógeno enlazado directamente a un nitrógeno amínico (incluyendo amoniaco). Tal y como aquí se emplea, el término excluye los hidrógenos amídicos en donde el nitrógeno está en posición alfa con respecto a un grupo carbonilo.

En la primera (etapa a) del proceso de la invención, se hace reaccionar formaldehido con un fenol y hexametilentetramina a un compuesto que contiene al menos un hidrógeno amínico, en un medio acuoso que contiene un material de carga sustancialmente insoluble en agua que tiene puntos reactivos sobre su superficie que se enlazan quimicamente con una resina fenólica, y

un coloide protector. El formaldehido es utilizado de forma más conveniente y económica como una solución acuosa conocida como "formalina" aunque pueden usarse otras formas, tal como paraformaldehido.

El proceso utiliza también un fenol trifuncional, tal como fenol (monohidroxibenceno), m-cresol o resorcinol, o un fenol tetrafuncional, tal como 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A) y mezclas de los anteriores. También pueden utilizarse fenoles difuncionales tales como p-cresol, o-cresol, p-clorofenol y p-t-butilfenol, pero solamente como una fracción del fenol de la formulación. La realización de una experimentación simple será suficiente para determinar las proporciones máximas de fenol difuncional que puede utilizarse en casos particulares, obteniéndose todavía un producto termoendurecible.

Un tercer reactante consiste en hexa o un compuesto que contiene al menos un hidrógeno amínico. Ejemplos ilustrativos específicos preferidos incluyen amoniaco y hexa (los dos son equivalentes completos en esta invención). También pueden utilizarse aminas alifáticas tales como metilamina, dimetilamina, etilendiamina y monoetanolamina pero cuando se utilizan, las mismas se emplearán normalmente en cantidades menores en combinación con amoniaco y/o hexa como un medio para aumentar el flujo.

Los reactantes se emplean en proporciones tales que el resol resultante sea una composición termoendurecible. La proporción máxima utilizable de metileno es de 0,5 metilenos por hidrógeno del anillo del fenol que es reactivo con formaldehido. (por cada mol de formaldehido se proporciona un equivalente de metileno. Los hidrógenos reactivos del anillo son aquellos que se encuentran en posición orto y para con respecto al grupo hidroxilo fenólico). Las proporciones operativas de los reactantes

son mucho más amplias, sin embargo, y en realidad no pueden establecerse con mucha precisión. Por ejemplo, puede estar presente un gran exceso de metileno en la mezcla de reacción, pero el exceso será extractado (como formaldehido libre) durante el lavado ulterior del resol, o bien se perderá durante el curado causando problemas de gasificación indeseables durante el moldeo de las composiciones de moldeo resólicas. Los resoles que contienen un exceso de formaldehido tendrán también una mayor tendencia a sinterizar. Si están presentes metilenos insuficientes en la mezcla de reacción, todavía podrá obtenerse un producto termoendurecible, pero parte del fenol permanecerá sin reaccionar. Gran parte del fenol libre puede extractarse del producto por lavado, pero tendrá que ser reciclado para evitar desperdicios. En casi todos los casos, la mezcla de reacción contendrá de 0,25 a 1 metileno aproximadamente por hidrógeno reactivo del fenol. Como norma, cuando se utiliza fenol (monohidroxibenceno), las proporciones preferidas son de 1,25 a 1,75 equivalentes de metileno aproximadamente por mol de fenol. Como norma general, el compuesto amínico se utiliza en una cantidad suficiente para lograr el máximo rendimiento de resina resólica a partir de los reactantes orgánicos y para asegurar buenas características de flujo de la composición de moldeo resólica durante las operaciones de moldeo. Parece requerirse una cierta proporción mínima con el fin de obtener el rendimiento máximo de composición de resina resólica sólida particulada y, lo que es más importante, para impartir características de flujo en el molde deseadas. Esta proporción mínima variará algo, en función de factores tales como naturaleza de los reactantes y proporción de metileno a fenol, en función de las condiciones de tiempo y temperatura bajo las cuales se lleva a cabo la reacción y en función del tipo de carga a utilizar. Por ejemplo, cuando se utilice fenol

(monohidroxibenceno), deberá utilizarse un mínimo de 3 partes aproximadamente y con preferencia 6 partes aproximadamente de hexa por 100 partes de fenol. Un modo conveniente para determinar la proporción mínima aproximada necesaria en casos particulares, consiste en variar la proporción de compuesto amínico en diversos lotes para determinar en que punto la composición de resina-carga exhibe las características de moldeo deseadas. Pueden utilizarse los ensayos convencionales de "flujo en espiral" o "cierre en copa" para evaluar las características de flujo en molde de la composición. Pueden emplearse cantidades algo mayores de compuesto amínico que la cantidad preferida, pero no se logra con ello ventaja alguna.

De acuerdo con la práctica de la invención, la reacción de fenol, formaldehido y compuesto amínico se efectua en un medio acuoso que contiene cargas con puntos reactivos sobre la superficie de las mismas que se enlazan quimicamente con la resina fenólica. Los materiales de carga normalmente usados en la combinación de resina stermoendurecibles fenólicas para realzar las propiedades de resistencia física de partes fabricadas a partir de las mismas, pueden encontrarse en forma de partículas fibrosas o no fibrosas, pueden ser inorgánicos u orgánicos y pueden seleccionarse entre materiales tales como algodón, asbestos y fibra de madera, a harina de madera. Los materiales de carga de adecuada utilización son los materiales que poseen puntos reactivos sobre la superficie de los mismos que se enlazan quimicamente con la resina fenólica. Ejemplos de cargas adecuadas son asbestos, harina de madera, diversas fibras celulósicas, talco y mezclas de las anteriores.

Dichas cargas pueden emplearse en el medio acuoso en cantidades que proporcionen composiciones de moldeo de resol-

carga con 5 a 75 % en peso aproximadamente y preferiblemente 40 a 60 % de carga basado en el peso de compuesto de moldeo, dependiendo la cantidad y tipo particulares de carga a utilizar de las aplicaciones para las cuales se utilizará la composición de moldeo. Una composición de moldeo típica de uso general contendrá, por ejemplo, 50 % en peso aproximadamente de harina de madera, basado en el peso de la composición de moldeo. Sin embargo, se ha encontrado que existen cantidades máximas de carga que pueden ser utilizadas de acuerdo con la práctica de la invención. Una cantidad demasiado grande de carga puede aumentar de modo adverso la viscosidad y carácter tixotrópico de la dispersión de reacción, reduciendo la eficacia de agitación de la misma, y como norma general este factor será considerado, por tanto, a la hora de determinar los materiales de carga a utilizar en la producción de composiciones de moldeo para aplicaciones particulares. Igualmente, se ha encontrado que los materiales de carga que no poseen puntos reactivos y que, por tanto, no son adecuados, pueden utilizarse, sin embargo, en sustitución de una pequeña proporción, por ejemplo 5 a 10 % en peso, del material de carga adecuado, para preparar composiciones de moldeo requeridas para ciertas aplicaciones. Por ejemplo, puede usarse 5 a 10 % en peso de fibra de vidrio con 90 a 95 % en peso de harina de madera.

En la práctica de esta invención pueden usarse igualmente otras cargas y aditivos no reforzantes tales como pigmentos, agentes controladores del flujo, antioxidantes, auxiliares de procesado y moldeo y similares, como los normalmente utilizados en la preparación de composiciones de moldeo de resinas termoendurecibles, para impartir propiedades especiales a las composiciones de moldeo resólicas conteniendo cargas, en forma

particulada, o a los productos preparados a partir de los mismos. Dichos tipos de carga pueden usarse en el medio acuoso en las cantidades generalmente requeridas para impartir las propiedades especiales particulares, a condición de que, sin embargo, en el empleo de tales materiales no acepte de modo alguna a la formación de la resina resólica conteniendo carga, particulada, o a la estabilidad de la dispersión.

El proceso de la invención utiliza también un coloide protector. Materiales que han resultado ser adecuados como coloides protectores son goma arábiga, goma ghatti, goma de hidroxialquil guar (por ejemplo, los aductos de óxido de etileno u óxido de propileno de goma guar con un grado mínimo de hidroxialquilación de 5 % en peso aproximadamente), alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado, hidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa, almidón soluble y agar. La goma arábiga, goma ghatti, goma de hidroxipropil guar y alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado han proporcionado los mejores resultados. Los alcoholes polivinílicos comercialmente disponibles que son adecuados, son aquellos que tienen un peso molecular del orden de 10.000 a 125.000 aproximadamente y un grado de hidrólisis de 88 % aproximadamente (siendo unidades acetato de vinilo el resto de las unidades de la cadena polimérica). Sin embargo, para ciertas aplicaciones pueden ser adecuadas las versiones de menor peso molecular (aproximadamente 3.000) de alcohol polivinílico hidrolizado al 88 % y una versión de peso molecular 10.000 de alcohol polivinílico hidrolizado al 99 %.

El coloide protector se usa en una cantidad eficaz, es decir, en una cantidad suficiente para promover la formación y estabilización de una dispersión de resina fenólica-carga en agua mientras se agita la mezcla de reacción durante la prepara-

ción de las resinas fenólicas. Es conveniente que la dispersión sedimente tras el reposo en un periodo de tiempo razonable (por ejemplo, en el espacio de unos cuantos minutos), con el fin de facilitar la separación de la fase de resina particulada de la fase acuosa. Desde luego, cuando la fase de resina sedimenta, no deberá coalescer a una masa no particulada. Esta capacidad es una función tanto de la sustancial insolubilidad en agua de la resina como del coloide protector.

Es conveniente usar el coloide protector en una cantidad eficaz mínima, pero las proporciones necesarias pueden variar algo de un caso a otro, pudiéndose determinar por simple experimentación. Una cantidad eficaz mínima será normalmente de 0,5 a 1 % en peso aproximadamente, basado en el peso de fenol, pero el coloide protector puede utilizarse en cantidades superiores al 2 % en peso aproximadamente, basado en el peso de fenol. Igualmente, se ha encontrado que el tamaño de partícula del producto de resina particulada-carga puede variarse utilizando diferentes cantidades de coloide protector.

De acuerdo con el proceso de la invención, la reacción se efectua en un medio acuoso. La cantidad mínima de agua que deberá usarse es la proporción que permitirá la formación de una dispersión de resina fenólica conteniendo carga en agua. Si bien la cantidad mínima de agua necesaria variará de una formulación a otra, como norma deberá utilizarse al menos 30 % en peso aproximadamente de agua, basado en el peso de la carga total de reactantes. Factores tales como tipo y cantidad de material de carga, viscosidad de la mezcla de reacción acuosa y su efecto sobre la capacidad para proporcionar una agitación adecuada para la misma, son importantes a la hora de determinar la cantidad de agua a utilizar. Se recomienda un exceso moderado con respecto

a la cantidad mínima de agua. No se logra ventaja alguna al utilizar un gran exceso (de hecho, es indeseable ya que se reducirá la productividad del reactor), aunque el proceso puede funcionar con un gran exceso de agua.

La etapa de reacción (etapa a) puede efectuarse cargando todos los componentes en un recipiente de reacción convencional (tal como del tipo utilizado durante más de 50 años en la fabricación de resinas fenólicas) mientras se agita la mezcla para obtener una dispersión generalmente buena de la misma, y calentando la mezcla de reacción, mientras se agita, a una temperatura elevada. El orden de adición de los diversos componentes no es crítico, aunque probablemente se prefiere añadir ultimamente el material de carga, en un periodo de unos cuantos minutos, para permitir su incorporación y dispersión en la mezcla de reacción. Se ha encontrado que la adición de ciertas cargas a la mezcla de reacción viene acompañada por un aumento pronunciado de la viscosidad junto con algo de tixotropía, lo cual se traduce en cierta dificultad a la hora de agitar eficazmente la mezcla. El calentamiento de la mezcla a la temperatura de reacción de los reactantes, puede en muchos casos disminuir notablemente la viscosidad de la mezcla en un corto espacio de tiempo, de modo que la agitación de la misma llega a ser más eficaz. Se ha encontrado conveniente una temperatura de reacción de 80-85ºC aproximadamente, aunque en algunos casos podría utilizarse una temperatura de 70 a 100ºC aproximadamente. A temperaturas menores, por ejemplo, por debajo de unos 55ºC, la reacción llega a ser impracticablemente lenta. La reacción se continua hasta conseguir el grado deseado de reacción y preferiblemente hasta que la resina fenólica ha alcanzado el estado de la etapa B. En general, el tiempo de reacción puede variar, pero el estado de la etapa B para la resina se alcanzará

normalmente en el espacio de 1,5 a 5 horas aproximadamente a una temperatura de 80-85ºC. La temperatura puede mantenerse durante la reacción por medios convencionales de calentamiento o enfriamiento, según sea necesario. En los lotes de tamaño comercial, el reflujo a vacío es un medio conveniente para mantener la temperatura deseada.

Una vez alcanzado el tiempo de reacción deseado, la mezcla se enfría a una temperatura por debajo de unos 40ºC para enfriar la reacción.

En la segunda etapa (etapa b) del proceso, el resol sólido conteniendo carga particulada se recupera del producto en dispersión acuosa de la etapa (a). La dispersión puede diluirse con más agua, enfriarse a 20-30ºC y filtrarse para producir una torta de filtración húmeda. (En operaciones a escala comercial, puede preferirse el centrifugado a la filtración). La torta de filtración puede lavarse entonces con agua pura (a 20-30ºC), filtrarse de nuevo y secarse a continuación. Durante la etapa final de secado, es conveniente una agitación suave con el fin de evitar la aglomeración de las partículas. Se ha encontrado que el secado en lecho fluidificado es un medio excelente para efectuar la etapa final de secado. Según otra modalidad, la etapa de secado puede utilizarse para avanzar la resina al estado B en el caso de que no haya sido avanzada durante la etapa de reacción del proceso.

La composición de moldeo resólida conteniendo carga particulada, resultante, que ha sido preparada directamente en forma de polvo, es con frecuencia un polvo de libre fluencia que tiene una excelente resistencia al sinterizado. El polvo, tal y como se prepara directamente por el proceso de la invención, puede usarse para las aplicaciones clásicas de las resinas fenó-

licas de moldeo, tales como moldeo por compresión o inyección, y similares. Si bien, y como ya es conocido, no es crítico el tamaño de partícula de las composiciones de moldeo, en general se requiere utilizar medios de molturación o pulverización para obtener un tamaño de partícula que pueda usarse comercialmente. Las composiciones de moldeo resólicas conteniendo carga particulada, preparadas según la práctica de esta invención, pueden utilizarse, sin embargo, en aplicaciones de moldeo sin llevar a cabo ningún tratamiento mecánico adicional y, en general, se ha encontrado que tienen un tamaño de partícula de hasta 1.000 micras aproximadamente, habiéndose preparado tamaños de partícula comprendidos entre 10 y 1.000 micras. (El tamaño de partícula dependerá de las dimensiones de la carga y del grado de liberación de manojos de carga).

La invención será más evidente al considerarla junto con los siguientes ejemplos los cuales tienen unicamente fines ilustrativos y no han de ser considerados, de ningún modo, como limitativos del alcance de la invención. Salvo que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes se ofrecen en peso.

EJEMPLO 1

Para muchos de los experimentos aquí ofrecidos se utiliza una "formulación standard" (seleccionándose por conveniencia la formulación y no siendo necesariamente una formulación óptima para una aplicación final particular). Los componentes de la mezcla de reacción de este ejemplo tienen las siguientes proporciones de ingredientes:

Componente	Partes	Moles por Mol de fenol
Fenol	100,0 gms.	1
Formaldehido acuoso al 50%	72,0 gms.	1,13
Agua	398,0 gms.	

Componente	Partes	Moles por Mol de fenol
Hexa	9,0 gms.	0,06
Coloide protector	2,0 gms.	
Negro de humo	2,0 gms.	
Harina de madera	120,0 gms.	

La formulación contiene 1,49 equivalentes de metileno por mol de fenol y 0,24 equivalentes de nitrógeno amínico por mol de fenol.

El coloide protector usado es un alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado (hidrolizado al 88 %) que tiene un peso molecular bajo (aproximadamente 10.000), suministrado con el nombre registrado VINOL 205 por Airco Chemical & Plastics. Molacco Black es el pigmento de negro de carbón utilizado.

Se utiliza el siguiente procedimiento experimental:

El fenol, formandehido acuoso (formalina) y agua se pesan directamente en un matráz de 1 litro equipado con un agitador de paletas accionado por motor, un termómetro y un condensador de reflujo. Después de añadir el hexa (hexametilentetramina) y el coloide protector (ambos como polvos secos), se añaden el negro de carbón y la harina de madera mientras se agita la mezcla, y el lote se calienta cuidadosamente a 85ºC. La temperatura del lote se mantiene en 85ºC durante 2,5 horas aproximadamente mientras se agita la mezcla. Al final de este tiempo, se añade al lote una porción de 700 gramos de agua de lavado, enfriándose a 30ºC. El lote enfriado se vierte entonces en el restante agua de lavado a temperatura ambiente en un vaso de precipitados de 2 litros y se agita con una varilla magnética. Después de 10 minutos, la dispersión se filtra en un embudo Buchner de gran diámetro, al principio con un vacío pequeño y por último con un vacío total. La torta de filtración se disgrega y se seca en un

secador de lecho fluidificado de tamaño laboratorio, mantenido a 60ºC, durante 30 minutos.

El material que contiene negro de humo y harina de madera es un polvo de libre fluencia de densidad muy baja que tiene una coloración uniforme. El polvo es moldeado por compresión para formar un disco de 50,8 mm de diámetro aproximadamente y con un espesor de 3,17 mm aproximadamente, mediante curado a 196ºC durante 5 minutos. Debido a la naturaleza muy esponjosa y de baja densidad del polvo, es necesario primeramente prensar en frío el polvo en un molde para obtener una preforma antes del curado. Se preparan placas curadas uniformemente coloreadas.

EJEMPLO 2

Se prepara una mezcla de reacción que tiene las siguientes proporciones de ingredientes:

Componente	Partes	Moles por Mol de Fenol
Fenol	100,0 gms.	1,0
Formaldehido acuoso al 40%	90,0 gms.	1,13
Hexa	9,0 gms.	0,06
Acido esteárico	1,5 gms.	
Coloide protector	2,0 gms.	
Agua	280,0 gms.	
Asbestos, Floats	120,0 gms.	

El coloide protector usado es VINOL 205, el mismo material descrito en el ejemplo 1. El material de carga, asbestos, es un material fibroso de asbestos muy corto ampliamente utilizado en composiciones de moldeo fenólicas. El ácido esteárico se añade como agente de desprendimiento del molde.

Se utiliza el siguiente procedimiento:

Todos los componentes se pesan directamente en un matráz Morton de 1 litro, equipado con un agitador accionado por mo-

tor, condensador de reflujo y termómetro. El orden de adición de los diversos materiales no es crítico, pero es preferible añadir ultimamente la carga y en un periodo de unos cuantos minutos para permitir su dispersión. La adición de la carga de asbestos viene acompañada por un aumento pronunciado de la viscosidad junto con algo de tixotropía, haciendo con ello que la agitación eficaz sea más difícil. El lote se calienta cuidadosamente a 85ºC y se mantiene a esta temperatura durante dos horas y media mientras se agita la mezcla. En el espacio de un periodo corto de tiempo, a 85ºC, la viscosidad del lote disminuye notablemente de modo que la agitación de la misma es más eficaz. Al término de las dos horas y media, se añade al lote una porción de 700 g de agua de lavado enfriándolo a unos 30ºC. El lote enfriado se vierte entonces en el resto del agua de lavado a temperatura ambiente en un vaso de precipitados de 2 litros y se agita. Después de unos 10 minutos, la dispersión se filtra y a continuación la torta de filtración se disgrega y seca en un secador de lecho fluidificado de tamaño laboratorio, a 60ºC, durante 30 minutos.

El producto seco un polvo de libre fluencia que se cura a placas utilizando el procedimiento descrito en el ejemplo 1.

EJEMPLO 3

En este experimento, se utiliza la formulación estandard y el procedimiento del ejemplo 2.

En lugar del coloide protector VINOL 205 de la formulación estandard, se utilizan varios materiales, cada uno de ellos a un nivel de 2 partes. Resulta facil diferenciar los coloides protectores de los materiales que no exhiben propiedades de coloides protectores, resultando éstos últimos en un

producto malamente coagulado, mientras que los coloides protectores adecuados proporcionan una dispersión adecuada, buena capacidad de filtración y productos particulados generalmente de libre fluencia.

Se ha encontrado que los siguientes materiales pueden ser utilizados de manera eficaz: goma arábiga, goma ghatti, hidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa, alcohol polivinílico de alto peso molecular parcialmente hidrolizado (VINOL 540 (Airco Chemical and Plastics); parcialmente hidrolizado al 88%, peso molecular 96.000 aproximadamente) y almidón soluble. En la Tabla 1 se indican los materiales que han resultado ser eficaces.

TABLA I

MATERIALES QUE NO MUESTRAN ACTIVIDAD COMO COLOIDES PROTECTORES EN LA FORMULACION STANDARD DE RESOL PARTICULADO

Material	
Polyox N-10	Poli(óxido de etileno), PM 100.000
Caseina	Proteina
Acrisol	Acido poliacrílico, Sal Na
Tergitol NP-40	Surfactante no iónico

Ninguno de estos materiales proporciona un producto filtrable.

EJEMPLO 4

Se emplea la proporción de ingredientes a continuación indicados para producir un ejemplo de una composición, en forma particulada, en una sola etapa, de bisfenol A conteniendo carga:

100,0 gramos	Bisfenol-A
80,0 gramos	Formalina al 40%
8,0 gramos	Hexa
7,0 gramos	Acido esteárico
280,0 gramos	Agua
2,0 gramos	VINOL 205
130,0 gramos	Asbestos, Floats

El procedimiento usado es análogo al descrito en los ejemplos anteriores. Como en el caso del fenol, la reacción se efectua a 85ºC durante 2 horas y media. La recuperación del producto particulado sólido procede de un modo excepcionalmente bueno y es moldeado por compresión con éxito.

EJEMPLO 5

Se prepara la mezcla de reacción que tiene la siguiente proporción de ingredientes:

COMPONENTE	PARTES (gms)		
	A	B	C
Fenol	100,0	100,0	100,0
Formaldehido acuoso al 40%	90,0	90,0	90,0
Hexametilentetramina	9,0	6,0	3,0
Acido esteárico	1,5	1,5	1,5
Vinol 205 (coloide protector)	2,0	2,0	2,0
Agua	280,0	280,0	280,0
Asbestos, Floats	120,0	120,0	120,0

El procedimiento usado para preparar cada una de las muestras es idéntico al del ejemplo 2. A partir de cada mezcla de reacción puede recuperarse facilmente un producto sólido, particulado, sustancialmente de libre fluencia. El resol conteniendo carga particulada, obtenido de cada una de las mezclas de reacción, contiene una proporción de resina a carga del orden de 50:50 aproximadamente.

Muestras del producto obtenido a partir de cada una de las mezclas de resina se moldean por compresión y se curan utilizando el proceso descrito en el ejemplo 1.

Las placas curadas de la composición de moldeo a partir de la mezcla de resina C son de color y apariencia uniformes pero exhiben la formación de una gran cantidad de flash.

Las placas curadas de la composición de moldeo a partir de la mezcla de resina A y B son de apariencia uniforme y exhiben buenas características de flujo en el molde durante el moldeo.

EJEMPLO 6

COMPONENTE	PARTES (gms)			
	A	B	C	D
Fenol	100,0	100,0	100,0	100,0
Formaldehido acuoso al 40%	90,0	90,0	90,0	90,0
Hexa	9,0	9,0	9,0	9,0
Acido esteárico	1,5	1,5	1,5	--
Estearato de zinc	--	--	--	5,0
Vinol 205 (coloide protector)	2,0	1,0	0,5	2,0
Agua	280,0	280,0	280,0	280,0
Asbestos, Floats	120,0	120,0	120,0	120,0

Para llevar a cabo cada una de las reacciones de este ejemplo se utiliza el procedimiento descrito en el ejemplo 2.

La mezcla de reacción D, que contiene estearato de zinc como agente de desprendimiento del molde, no produce una dispersión estable, separándose facilmente con ello el precipitado formado de la mezcla de reacción y formando un aglomerado.

La mezcla de reacción C forma solamente una dispersión particulada parcial del producto de reacción, estando coagulado el resto del producto de reacción.

Las mezclas de reacción A y B forman productos particulados sólidos facilmente separables, siendo más denso el producto seco de la mezcla de reacción B y teniendo generalmente partículas mayores, mientras que el producto particulado de la mezcla de reacción A tiene un tamaño de partícula menor y una densidad aparente inferior. Los productos particulados de

las mezclas de reacción A, B y C son curados empleando el procedimiento descrito en el ejemplo 1 para formar placas uniformes.

EJEMPLO 7

Se preparan mezclas de reacción que tienen las siguientes proporciones de ingredientes:

COMPONENTE	PARTES (gramos)				
	A	B	C	D	E
Fenol	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Formaldehido al 50%	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0
Hexa	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
Vinol 205 (coloide protector)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Agua	298,0	398,0	398,0	398,0	298,0
Negro de humo	2,0	2,0	--	--	2,0
Madera molida	80,0	180,0	--	--	--
Harina de madera	--	--	114,0	108,0	40,0
Fibra de vidrio (3,17 mm)	--	--	6,0	12,0	--

Para realizar cada una de las reacciones de este ejemplo se utiliza el procedimiento descrito en el ejemplo 2. La carga de madera molturada es mucho basta que la harina de madera y se utiliza ampliamente como carga de los productos comerciales de aglomerados de partículas. La viscosidad de las mezclas de reacción A y B es mucho más baja que las mezclas con cargas de harina de madera de contenido en sólidos comparable y permite una agitación más facil de la mezcla de reacción.

A partir de cada una de las mezclas de reacción del ejemplo se obtienen productos particulados, facilmente filtrables, de resol conteniendo carga. Cada uno de los productos resinosos del ejemplo se curan para formar placas uniformemente coloreadas.

EJEMPLO 8

En este experimento se utiliza una formulación standard que tiene la siguiente proporción de ingredientes:

Fenol	100,0 gms.	
Formaldehido al 50%	72,0 gms.	
Hexa	9,0 gms.	
Vinol 205	2,0 gms.	
Agua	36,0 gms.	mínimo más adiciones según sea necesario
Carga	120,0 gms.	

En este ejemplo se usa el procedimiento de reacción del ejemplo 2. En la mezcla de reacción se emplean diversos materiales de carga, proyectados para producir una composición de moldeo de resol particulada que tiene una proporción de resina-carga de 50:50 aproximadamente. La cantidad de agua usada en la preparación de cada una de las mezclas de reacción es la proyectada para proporcionar un lote que puede agitarse eficazmente durante la reacción. La cantidad de agua realmente usada varía en función del tipo de carga, pero cada lote de reacción requiere al menos 30 % en peso aproximadamente de agua.

Resulta fácil diferenciar los materiales de carga que son adecuados de aquellos que no lo son, puesto que estas últimas cargas forman productos particulados en donde la resina y la carga están separadas y constituyen componentes distintos.

Se ha encontrado que los siguientes materiales resultan totalmente adecuados: asbestos de fibra larga (suministrado por Johns-Manville como JM7-D24); harina de madera en partículas grandes; harina de madera; y talco.

En la Tabla II se indican los materiales que han resultado ser inadecuados:

TABLA II

MATERIAL

Silicato de calcio (Wollastonite F-1): producto particulado, con variación en el tamaño de partícula y alguna separación de resina y carga.

Fibra de carbón (corta): la mezcla de reacción coalesce después de 35 minutos.

Alúmina hidratada (Alcoa C-331): la mezcla de reacción coalesce.

Esferas de cristal (Cataphote Glass Beads P-93): reacciona y filtra sin dificultad pero la torta de filtración se separa en dos capas, cristal y resina. Las placas moldeadas no son uniformes.

Oxido de aluminio (alundum, partículas de malla 120): las partículas se separan en dos fases.

Mezcla de fibra de vidrio (40 gms de 3,17 mm y 80 gms de esferas de cristal): la agitación de la mezcla de reacción es muy pobre.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar composiciones de moldeo resólicas, sólidas, particuladas, termo-reactivas y sustancialmente insolubles en agua, caracterizado porque comprende las etapas de:

(a) reaccionar formaldehido, un fenol y una cantidad eficaz de un compuesto de amina seleccionado entre hexametilentetramina, un compuesto que contiene hidrógeno amínico y mezclas de los anteriores, en un medio acuoso que contiene un material de carga sustancialmente insoluble en agua que tiene puntos reactivos sobre la superficie del mismo que se enlazan quimicamente con una resina fenólica, y una cantidad eficaz de un coloide protector, durante un periodo de tiempo y a una temperatura suficientes para producir una dispersión acuosa de una composición de moldeo resólica termoendurecible sólida, particulada, termo-reactiva, sustancialmente insoluble en agua, que ha sido avanzada al grado deseado; y

(b) recuperar el resol de la citada dispersión acuosa.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de amina es hexametilentetramina o amoniaco.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el fenol es monohidroxibenceno, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano, m-cresol, resorcinol o mezclas de los anteriores.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el fenol es monohidroxibenceno, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano o una mezcla de ambos.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el coloide protector se elige del grupo consistente en goma arábiga, goma ghatti, goma de hidroxialquil guar, alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado, carboximetilcelulosa e hidroxietilcelulosa.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la etapa (a) se efectua a una temperatura de al menos 55 ºC hasta un punto final predeterminado, tras lo cual la dispersión acuosa se enfria rapidamente a una temperatura inferior a 40ºC aproximadamente.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la etapa (a) se efectua a una temperatura del orden de 70 a 100ºC aproximadamente hasta un punto final predeterminado.

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cantidad de carga en el medio acuoso es suficiente para proporcionar una composición de moldeo resólica con 5 a 75 % en peso aproximadamente de carga.

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la carga se elige del grupo consistente en fibras de celulosa, fibra de asbestos, harina de madera, talco y mezclas de los anteriores.

10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se utiliza al menos 3 partes de compuesto de amina por 100 partes de fenol, aproximadamente.

11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el fenol es una mezcla de un fenol trifuncional o tetrafuncional y menos de 50 moles % aproximadamente de un fenol difuncional o monofuncional.

12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el fenol trifuncional es monohidroxibenceno y el fenol difuncional es p-t-butilfenol.

13.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el fenol trifuncional es monohidroxibenceno y el fenol difuncional es para- u orto-cresol.

14.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el fenol tetrafuncional es 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano.

15.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la dispersión acuosa contiene de 30 a 50 % en peso de agua aproximadamente.

16.- Procedimiento para preparar composiciones de moldeo resólicas, sólidas, particuladas, termo-reactivas y sustancialmente insolubles en agua, tal y como queda sustancialmen-

te descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 30 hojas escritas a máquina por una sola cara.

16 ENE. 1979

Madrid,

UNION CARBIDE CORPORATION

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO
p. p. Firmado J. Suarez Diaz