

(11) *Número de Publicação:* PT 91879 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)
C08G008/30 A

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) *Data de depósito:* 1989.10.03

(30) *Prioridade:* 1988.10.04 DE 3833656

(43) *Data de publicação do pedido:*
1990.04.30

(45) *Data e BPI da concessão:*
03/95 1995.03.23

(73) *Titular(es):*

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
BRUNINGSTRASSE, 64 D-6230 FRANKFURT/MAIN 80
DE

(72) *Inventor(es):*

WOLFGANG HESSE DE
ERHARD LEICHT DE
RICHARD SATTELMAYER DE

(74) *Mandatário(s):*

ANTÓNIO LUÍS LOPES VIEIRA DE SAMPAIO
RUA DE MIGUEL LUPI 16 R/C 1200 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE NOVOLACAS MODIFICADAS APROPRIADAS PARA A PREPARAÇÃO DE AGENTES LIGANTES ENDURECÍVEIS PARTICULARMENTE PARA MISTURAS DE BORRACHAS

(57) *Resumo:*

[Fig.]



DIRECÇÃO DE SERVIÇOS DE PATENTES

CAMPO DAS CEBOLAS, 1100 LISBOA
TEL.: 888 51 51 / 2 / 3 TELEX: 18356 INPI
TELEFAX: 87 53 08

FOLHA DO RESUMO

Modalidade e n.º (11)	T. D.	Data do pedido: (22)	Classificação Internacional (51)
91.879 A			
Requerente (71): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, alemã, industrial, com sede em D-6230 Frankfurt am Main 80, Alemanha			
Inventores (72): Dr. WOLFGANG HESSE, Dr. ERHARD LEICHT e Dr. RICHARD SATTELMEYER			
Reivindicação de prioridade(s) (30)			Figura (para interpretação do resumo)
Data do pedido	País de Origem	N.º de pedido	
04.10.1988	DE	P 38 33 656.1	
Epigrafe: (54) "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE NOVOLACAS MODIFICADAS APROPRIADAS PARA A PREPARAÇÃO DE AGENTES LIGANTES ENDURECÍVEIS PARTICULARMENTE PARA MISTURAS DE BORRACHAS"			
Resumo: (máx. 150 palavras) (57) Novolacas modificadas à base de fenóis trifuncionais em relação ao aldeído fórmico, que contêm como componentes de modificação terpenos e ácidos carboxílicos não saturados ou derivados destes compostos, em que a proporção em peso entre terpenos e ácidos carboxílicos ou os seus derivados está compreendida dentro do intervalo de 98,5:2,5 até 2,5:98,5 e a proporção em peso entre os componentes fenólicos e a soma dos componentes de modificação está compreendida dentro do intervalo			

NÃO PREENCHER AS ZONAS SOMBREADAS

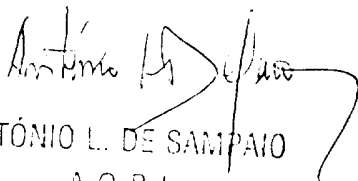


INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

DIRECÇÃO DE SERVIÇOS DE PATENTES

CAMPO DAS CEBOLAS, 1100 LISBOA
TEL.: 888 51 51 / 2 / 3 TELEX: 18356 INPI
TELEFAX: 87 53 08

FOLHA DO RESUMO (Continuação)

Modalidade e n.º (11)	T D	Data do pedido (22)	Classificação Internacional (51)
Resumo (continuação) (57)			<u>2</u>
de 95:5 até 5:95 e as novolacas modificadas possuem um ponto de fusão superior a 45°C. - Processo para a preparação das novolacas modificadas por mistura dos componentes de modificação indicados com novolacas não modificadas nas quantidades necessárias a temperaturas compreendidas entre 80 e 300°C. - Utilização das novolacas modificadas como resinas de reforço para borracha e elastómeros, como agente de viscosidade para borracha, como agente ligante para revestimentos de atrito, massas de moldação endurecíveis, agentes de impregnação, revestimentos, vernizes e agente ligante para substratos inorgânicos de partículas de pequenas dimensões.			
O Agente Oficial da Propriedade Industrial  ANTÓNIO L. DE SAMPAIO A. O. P. I. Rua de Miguel Lupi, 16, r/c 1200 LISBOA			

NÃO PREENCHER AS ZONAS SOMBREADAS

117

DESCRIÇÃO

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE NOVOLACAS MODIFICADAS
APROPRIADAS PARA A PREPARAÇÃO DE AGENTES LIGANTES ENDURECÍVEIS
PARTICULARMENTE PARA MISTURAS DE BORRACHAS"

A presente invenção diz respeito a novolacas modificadas à base de fenóis bifuncionais em relação ao formaldeído, que contêm, como componentes de modificação, terpenos e ácidos carboxílicos não saturados ou derivados destes compostos, a um processo para a sua preparação e à sua utilização, de preferência como resinas de reforço, para borrachas e elastômeros, como agente colante para borracha, como agente ligante para camadas de fricção, massas moldáveis endurecíveis, agentes de impregnação, revestimentos, lacas e como agentes ligantes para substractos inorgânicos de granulometria fina.

Sabe-se que é possível cozer novolacas de alquil-fenóis ou de aril-fenóis com óleos gordos insaturados, os ácidos gordos que se obtêm a partir deles ou os seus derivados, tais como amidas ou ésteres e, dessa forma, obter-se agentes ligantes para lacas de secagem ao ar ou em estufa ou tintas de impressão.

Nessas condições, formam-se resinas macias que deslizam viscosamente e que secam por oxidação.

Também se sabe que se substituem fenóis, que

dispõem pelo menos de um átomo de hidrogénio livre no núcleo na posição orto ou para em relação ao grupo hidroxilo fenólico, por terpenos na presença de ácidos de Lewis ou protómicos. Obtêm-se dessa maneira resinas sintéticas de peso molecular relativamente baixo com um ponto de fusão relativamente elevado, mas que não são reticuláveis.

Ainda de acordo com o actual estado da técnica, esterificam-se novolacas acetiladas com ácidos gordos ou novolacas com ácidos gordos na presença de catalisadores. Essas resinas podem, se depois da reacção ainda contiverem grupos hidroxilo fenólicos em proporções dignas de mencionar, serem submetidas, eventualmente, a reacções de reticulação. Elas constituem, no entanto, líquidos de elevada viscosidade ou resinas macias que se escoam viscosamente sem ponto de fusão, que sob esta forma não podem ser utilizadas, por exemplo na tecnologia da borracha e noutras utilizações em que é necessário um produto intermediário que se possa moer, como acontece, por exemplo, na preparação de camadas de lixa, massas de moldação endurecíveis ou lacas de sinterização, isto é, em todas as utilizações em que é necessário um produto intermediário que se possa moer.

Existe, no entanto, um considerável interesse técnico em novolacas hidrofobicamente substituídas, mas não obstante isso reticuláveis e com possibilidade de serem moídas, porque estas possuem uma compatibilidade muito melhor com substractos hidrófobos. Além disso, pretende-se controlar a velocidade de reticulação de misturas de novolaca/agente de reticulação e determinada temperatura. Ainda se pretende diminuir a elevada fragilidade do produto da reticu-

lação de novolacas.

A requerente descobriu agora surpreendentemente que estas dificuldades podem ser obviadas mediante a utilização de novolacas modificas que, como componentes de modificação, contêm terpenos e ácidos carboxílicos insaturados e/ou derivados destes compostos.

Constituem, portanto, objecto da presente invenção novolacas modificadas à base de fenóis trifuncionais em relação a formaldeído, caracterizadas pelo facto de as novolacas conterem, como componentes, terpenos e ácidos carboxílicos insaturados e/ou derivados destes compostos, em que a proporção em peso entre terpenos e ácidos carboxílicos insaturados ou os seus derivados está compreendida dentro do intervalo de 98,5 : 2,5 até 2,5 : 98,5 e a proporção em peso entre os componentes fenólicos e a soma dos componentes de modificação está compreendida dentro do intervalo de 95 : 5 a 5 : 95, de preferência entre 90 : 10 e 10 : 90, e de as novolacas modificadas possuírem um ponto de fusão mais elevado do que 45°C, de preferência mais elevado do que 55°C.

As novas resinas de acordo com a presente invenção podem ser controladas por meio das medidas reivindicadas no seu comportamento à reticulação, na sua solubilidade e compatibilidade com outras matérias-primas, na sua plasticidade e nos seus pontos de fusão exactamente dentro dos limites pretendidos, de modo que se verificam inúmeras possibilidades de utilização, especialmente nos campos de utilização da borracha, de camadas de lixa e de calços de travões, de massas moldadas endurecíveis, revestimentos e

lacas, agentes de impregnação, agentes ligantes para substâncias minerais e muitos outros. Apresentam propriedades especialmente valiosas no caso da incorporação como resinas de reforço para borracha à base de borrachas polares e/ou não polares.

Como agentes de modificação, servem terpenos e ácidos carboxílicos insaturados, de preferência ácidos carboxílicos insaturados com, pelo menos, quatro átomos de carbono, em especial ácidos gordos insaturados e/ou os seus derivados.

Como terpenos, podem utilizar-se, por exemplo, terpineno, terpinoleno, limoneno, alfa-pineno, beta-pineno, ocimeno, mirceno, cadineno, beta-selineno, os álcoois e cetonas que derivam destes compostos, como, por exemplo, pulegona, carona ou os terpineóis, assim como terpenos que contêm grupos carboxilo, como ácido abiético e os seus isómeros. Podem também utilizar-se as misturas existentes naturalmente ou preparadas tecnicamente como por exemplo óleo de terebentina ou de colofónia. Prefere-se a utilização de terpenos cíclicos ou policíclicos.

Como ácidos carboxílicos insaturados, preferem-se, por exemplo, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, misturas de ácidos gordos insaturados que se obtêm por saponificação de óleos, como, por exemplo, ácido gordo de óleo de linhaça, ácidos gordos de óleo de soja, ácidos gordos de óleo de madeira, ácidos gordos de óleo de rícino e por desidratação dos ácidos de rícino obtidos a partir deles, entre outros. Prefere-se, especialmente, por exemplo, a utilização de ácido gordo de óleo de pinho

("talloil") com teores de resina compreendidos entre 0,5 e 20% em peso.

Como derivados de ácidos carboxílicos, interessam por exemplo, os ésteres e os ésteres mistos, por exemplo dos ácidos carboxílicos acima mencionados com mono-álcoois ou poli-álcoois, tais como metanol, etanol, propanol, butanol, metil-glicol, etil-glicol, butil-glicol, etileno-glicol e os seus homólogos, glicerina e pentaeritrite. É também possível utilizar amidas, mono-alquilamidas e dialquilamidas destes ácidos carboxílicos com radicais alquilo com um até oito, de preferência um até quatro átomos de carbono.

Os agentes de modificação podem incorporar-se ou sozinhos ou sob a forma de misturas.

Para a preparação das novolacas a modificar, servem como componentes fenólicos fenóis trifuncionais, como, por exemplo, fenol, m-cresol, 3,5-dimetil-fenol e resorcina. Estes fenóis podem ser misturados com fenóis bifundionais em relação aos aldeídos, como, por exemplo, p-cresol ou o-cresol. Prefere-se a utilização de fenol e resorcina, sendo especialmente preferida a utilização de fenol.

Como aldeídos, interessam, por exemplo, formaldeído, aldeído acético, aldeído propiônico, aldeído butírico, aldeído isobutírico, aldeído valérico, aldeído hexanóico, aldeído heptanóico, aldeído octanóico, aldeído nonanóico e aldeído decanóico e os seus isómeros. É também possível utilizar aldeídos ainda com um maior número de átomos de carbono. Prefere-se a utilização de formaldeído.

A preparação das resinas realiza-se fazendo reagir novolacas previamente formadas sob a forma de massas em fusão ou sob a forma de solução com os agentes de modificação, a temperaturas compreendidas entre 80 e 300°C, de preferência entre 100 e 290°C.

No caso de se utilizarem diferentes agentes de modificação, é indiferente, em princípio, a sua sequência de incorporação ou se são incorporados sob a forma de mistura. Na verdade, em casos individuais concretos, as propriedades da resina podem ser alteradas pela variação de certas condições, muito embora isto constitua um meio apropriado para se conseguir as propriedades das substâncias pretendidas. No caso de se utilizar ácido sulfúrico ou os seus derivados como catalisador, prefere-se adicionar este não no início, numa única porção, mas sim distribuí-lo ao longo de todo o tempo da reacção.

No entanto, é também possível realizar a preparação das novolacas modificadas por reacção simultânea dos componentes fenólicos, do aldeído e dos agentes de modificação. Neste caso, procede-se, preferivelmente, de modo que se empregue um fenol e um dissolvente não miscível com água, como, por exemplo, tolueno, xileno ou semelhantes e uma parte do catalisador. Em seguida, aquece-se até à temperatura reaccional e adiciona-se simultaneamente o aldeído, os agentes de modificação e o catalisador. Por destilação azeotrópica, pode eliminar-se a água de condensação e, eventualmente, a água utilizada para a dissolução do componente de aldeído. Em seguida, eliminam-se por destilação os componentes voláteis, realizando-se a última fase da destilação,

de preferência sob vazio. O catalisador pode ser neutralizado depois da reação. No caso de se utilizar ácido sulfúrico ou os seus derivados, dispensa-se, se for possível, a neutralização porque esta é prejudicada pelos terpenos re-dutivamente.

As novolacas modificadas de acordo com a presente invenção podem ser utilizadas como resinas de re-forço para borracha e elastômeros. Para o efeito, elas são incorporadas, em conjunto ou separadamente, com os agentes de reticulação, como, por exemplo, hexametenotetramina e/ou aminoplastas e/ou resóis, eventualmente depois de reac-ção prévia em que se processam as misturas de borracha ou de elastômeros ainda não vulcanizadas.

Para a preparação de borrachas reforçadas, os tipos de borracha apropriados são, por exemplo, borracha natural, borracha de estireno-butadieno, polibutadieno, poliisopreno, borracha de trans-poli-octileno-butilo, borracha de terpolímero de etileno-propileno-dieno ou as suas mis-turas, tais como se utilizam habitualmente na indústria de pneus, ou para a fabricação de produtos técnicos de borracha. Prefere-se a borracha de estireno-butadieno e a borracha natural ou as misturas destes tipos de borracha com quanti-dades pequenas de outros tipos de borracha. Eles podem ser utiliza-s em qualquer forma de fornecimento, por exemplo sob a forma de bolas ou de pós, assim como, por exemplo, com negro-de-fumo. São ainda apropriadas borrachas polares, co-mo, por exemplo, borracha de nitrilo (copolímeros de acri-lonitrilo com butadieno ou isopreno) ou borracha de poli-uretano.

Os outros aditivos usuais na mistura de borracha são por exemplo, cargas, agentes de vulcanização, agentes aceleradores, agentes activadores e agentes auxiliares de processamento.

Os produtos vulcanizados obtidos de acordo com a presente invenção podem, por exemplo, ser utilizados como artigos técnicos de borracha, tais como elementos de amortecedores, manípulos de borracha, foles, correias transportadoras, mas também para pneus de veículos automóveis. Neste caso, o emprego das misturas de acordo com a presente invenção pode também realizar-se em camadas, que têm de ter uma boa adesão aos tecidos ou às camadas interiores. Para melhorar a ligação, pode realizar-se adicionalmente a utilização de agentes participantes na adesão, como compostos de cobalto ou de outros metais e/ou a sua combinação com ácido silícico, resorcina e agentes endurecedores.

O teor de novolacas na mistura de borracha está compreendido, correntemente, de preferência, entre 2 e 80% em peso em relação ao peso de borracha. Especialmente, incorporam-se 3 a 60% em peso e, de maneira especialmente preferida, 5 até 20% em peso de novolaca.

No caso de endurecimento com hexametileno-tetramina, é necessária uma adição de, preferivelmente, 2 a 20% em peso, especialmente de 5 a 15% em peso em relação à novolaca.

No endurecimento com aminoplastas ou resóis emprega-se uma adição de, preferivelmente, 10 até 50% em peso, em especial de 15 até 40% em peso em relação à novolaca.

4.

De acordo com o actual estado da técnica, as resinas de reforço utilizadas nas borrachas, no entanto, não só aumentam a dureza e o valor da tensão, mas também influenciam de maneira indesejada o comportamento visco-elástico da borracha, porquanto aumentam a proporção viscosa e, desta forma, altera-se o trabalho mecânico a quente que é multiplicado. Este inconveniente é de interesse para as peças de borracha que, como as partes dos pneus de automóveis, são submetidas em funcionamento a intensas acções mecânicas. Esta propriedade designa-se por acumulação de calor - "heat build-up" (HBU) - e é, no caso das resinas de reforço de acordo com o actual estado da técnica, tão fortemente importante quanto mais a resina falha a sua acção de reforço.

As novas novolacas modificadas de acordo com a presente invenção, no entanto, actuam, juntamente com um extraordinário, aumento das propriedades de reforço, surpreendentemente, na libertação diminuída da HBU. Neste caso, é evidente que, por um lado, a proporção de ácidos gordos do agente de reforço é responsável pelo desenvolvimento das propriedades de reforço através de todo o corte, enquanto que, por outro lado, os componentes de terpeno juntamente com uma boa melhoria das propriedades de reforço diminuem a HBU. Este espectro de propriedades das resinas de acordo com a presente invenção é surpreendente.

As resinas de acordo com a presente invenção podem também servir como agente colante para borracha, especialmente para borracha sintética. Na fabricação de arti-

gos de borracha constituídos por varias camadas, como é especialmente necessário para a fabricação de pneus para automóveis, as partes não vulcanizadas usuais não possuem a adesividade necessária para a montagem. Isto acontece especialmente nos casos em que a mistura de borracha consiste principalmente ou exclusivamente em borracha sintética. A adição das resinas de acordo com a presente invenção pode provocar uma elevação suficiente da adesividade.

Para esta finalidade de utilização das novas resinas, não é necessária a co-utilização de agentes de endurecimento mas esta é, não obstante, possível.

Outras possibilidades de utilização das novas resinas de acordo com a presente invenção existem no domínio das camadas de lixa, dos agentes de impregnação para fibras orgânicas e/ou inorgânicas, para agentes ligantes de fibras orgânicas e/ou inorgânicas, dos revestimentos, das camadas e das lacas, assim como dos agentes ligantes de materiais em partículas, de preferência, inorgânicos.

Nestas utilizações, as novolacas modificadas de acordo com a presente invenção podem ser processadas conjuntamente com agentes endurecedores, assim como, também, com cargas, aditivos, pigmentos e outras substâncias de adição.

A invenção é mais completamente esclarecida por meio dos seguintes Exemplos. Se não se indica outra possibilidade, nos Exemplos, como partes, entendem-se partes em peso.

EXEMPLOS

Exemplo 1

A) Preparação de uma Novolaca Modificada com Ácido de Óleo de Pinho/Alfa-Pineno

Num balão de 2 litros de capacidade, munido de agitador, termómetro, refrigerante de refluxo e funil de carga, fundem-se 600 gramas de uma novolaca preparada a partir de fenol e de formaldeído, com o ponto de fusão de 74°C , viscosidade de 600 mPa.s/ 20°C (1 : 1 em etilenoglicol) (Alnovol VPN 1322 da firma Hoechst AG), adiciona-se 0,45 grama de ácido sulfúrico concentrado e, à temperatura de 120°C , adicionam-se 200 gramas de alfa-pipeno durante uma hora.

A temperatura sobe rapidamente para 150°C . Depois de uma hora de agitação, adicionam-se 1,8 gramas de ácido sulfúrico, depois de uma outra hora, de novo 1,8 gramas e depois de mais uma vez uma hora, outros 1,8 gramas de ácido sulfúrico, ou seja, um total de 5,85 gramas de ácido sulfúrico.

Depois de se adicionar a última quantidade de ácido sulfúrico, agita-se a 150°C durante mais uma hora e, em seguida, adicionam-se 200 gramas de ácido gordo de óleo de pinho (teor de resina: 2% em peso). A reacção subsequente com ácido gordo de óleo de pinho realiza-se durante três horas, na presença de mais três quantidades de 0,9 grama de ácido sulfúrico, que se adicionam em intervalos constantes de tempo. Em seguida, depois de se ter adiciona-

do a última porção de ácido sulfúrico, agita-se a mistura reaccional durante mais uma hora a 150°C e, imediatamente, com refrigerante ascendente, aquece-se a 210°C. Depois de atingida esta temperatura, destila-se sob vazio produzido por trompa de água durante uma hora.

Obtêm-se 55 gramas de destilado com um teor de fenol igual a 29,5% em peso. No balão, permanecem 922 gramas de uma novolaca modificada com ácido gordo de óleo de pinheiro/alfa-pineno. A viscosidade é igual a 2400 mPa.s/20°C (1 : 1 em etileno-glicol), o ponto de fusão é igual a 86°C e o índice de acidez é igual a 18,4 ml de KOH/g.

A mistura da resina com hexametilenotetramina, na proporção de 9 : 1, endurece ao fim de três minutos a 150°C (tempo B, de acordo com a Norma DIN 16916, Parte 2).

B) Ensaio da Novolaca Modificada de Acordo com a Presente Invenção, Obtida a Partir do Exemplo 1 A) e da Novolaca de Partida (Alnovol VPN 1322) como Resina de Reforço para Borracha

Como mistura de base, serve uma mistura constituída por 100 partes de borracha natural RSS Número 2, 50 partes de negro-de-fumo N 330, 1,5 partes de ácido esteárico, 5 partes de óxido de zinco RS, 1 parte de Vulkanox HS, 1 parte de Vulkano 4010 NA, 2,5 partes de enxofre, 0,9 parte de Vulkazit CZ e 0,3 parte de Thiuram MS. Além disso, no ensaio em branco, utilizam-se 100 partes de borracha, 9 partes de novolaca e 1 parte de hexametilenotetramina ou 14 partes de novolaca e 6 partes da resina de melamina Additol VXT 3911 (fabricante Hoechst AG).

4.

A novolaca e o agente de endurecimento são processados com os cilindros aquecidos a 100°C , um depois do outro. A temperatura de vulcanização é igual a 145°C e o tempo de vulcanização, no ensaio em branco, é igual a vinte minutos; no caso de endurecimento com hexametilenotetramina (Hexa) é igual a quarenta e cinco minutos, e, no endurecimento com resina de melamina (VXT), é igual a sessenta minutos.

No seguinte Quadro 1, a coluna Shore A significa a dureza Shore A medida a 23°C ; as colunas Módulo 10 e Módulo 25 dão os valores da tensão em MPa, que correspondem a um alongamento de uma proveta de ensaio normalizada igual a 10 ou 25% e a coluna com o título Ensaio de Dobragem com Rolo (RB 15) refere-se à acumulação de calor (HBU). Ela indica o aumento de temperatura da proveta de ensaio, que se atinge depois de quinze minutos. Se em vez de uma temperatura se indicar um tempo, então esse valor significa o tempo ao fim do qual a proveta de ensaio é destruída como consequência do sobre aquecimento e não se mantém no ensaio.

4.

QUADRO 1

Ensaio de Resina de Reforço para a Técnica da Borracha

Resina de	Agente de Reticulação	Shore A	Módulo 10	Módulo 25	Ensaio de dobragem com rolo (RB 15)
sem	-	71	0,7	1,4	28°C
Exemplo 1A)	Hexa	87	1,9	2,4	49°C
Alnovol VPN 1322	Hexa	82	1,2	1,8	63°C
Exemplo 1A)	VXT	93	3,5	4,3	112°C
Alnovol VPN 1322	VXT	88	1,4	2,5	4 minutos

Exemplo 2

Preparação de uma Novolaca Modificada com Ácidos Gordos de Soja/Alfa-Pineno

Num balão de dois litros, munido de agitador, termômetro, dois funis de carga, dispositivo de destilação e separador de água, colocam-se 658 partes de fenol, 150 partes de xileno, 1,8 partes de ácido sulfúrico (a 25% em peso), assim como 90 partes de ácido gordo de óleo de soja e aquece-se a 130°C.

A esta temperatura, adiciona-se, gota a gota,

no decurso de duas horas, uma mistura constitída por 411 gramas de uma solução aquosa a 37% de formaldeído com 3 gramas de ácido sulfúrico. Imediatamente a seguir ao início da adição da solução aquosa de formaldeído, inicia-se a separação da água. Terminada a separação da água, aquece-se durante mais uma hora sem limitação de temperatura, retira-se o separador de água e adicionam-se 20 partes de alfa-pineno à mistura reaccional. Deixa-se aquecer a refluxo durante mais uma hora e, em seguida, destila-se com refrigerante vertical a uma temperatura na parte inferior igual a 210°C para eliminar os componentes voláteis. Em seguida, aplica-se vazio produzido por trompa de água e eliminam-se a 210°C, durante uma hora, os restantes componentes voláteis.

No balão, permanecem 729 partes de uma resina de novolaca modificada com ácido gordo de óleo de soja/-alfa-pineno com o ponto de fusão de 82°C e o índice de acidez igual a 16 mg de KOH/g. A viscosidade de uma solução a 50% em peso em metoxi-isopropanol é igual a 2440 mPa.s/20°C. A duração do endurecimento (tempo B) de uma mistura constitída por nove partes de resina e uma parte de hexametilenotetramina é igual a dois minutos e quinze segundos a 150°C.

EXEMPLO 3

Num vazo de reacção como o que se descreveu no Exemplo 2, introduzem-se 658 partes de fenol, 150 partes de tolueno e 1,8 partes de ácido sulfúrico (a 25% em peso) e aquece-se a 120°C. Utilizam-se dois funis de carga separados.

4.

De um dos funis de carga, deixa-se escorrer durante três horas, distribuída uniformemente ao longo de todo o intervalo de tempo, uma mistura constituída por 397 partes de uma solução aquosa de formaldeído e 12,15 partes de ácido sulfúrico (a 25% em peso), escorrendo do outro funil de carga, sincronamente, uma mistura constituída por 20 partes de ácido gordo de óleo de pinheiro e 180 partes de alfa-pineno. Durante este intervalo de tempo, separam-se 340 partes de um destilado aquoso por meio de um separador de água.

Terminada a separação de água, retira-se o separador de água e destila-se com um refrigerante vertical a uma temperatura da parte inferior igual a 200°C para eliminar os componentes voláteis, aplica-se vazio e trata-se a mistura reaccional ainda durante mais uma hora a 205°C sob o vazio produzido pela trompa de água. Em seguida, esvazia-se o vaso reaccional.

Obtêm-se 811 partes de uma novolaca modificada com um ponto de fusão igual a 98°C , uma viscosidade de $1300 \text{ mPa.s}/20^{\circ}$ (1 : 1 em metoxi-isopropanol). O tempo B de uma mistura constituída por 9 partes de resina e 1 parte de hexametilenotetramina é igual a 6,5 minutos a 150°C .

Exemplo 4

Procede-se como se descreveu no Exemplo 3, mas utilizando uma mistura constituída por 100 partes de ácido gordo de óleo de pinheiro e 100 partes de alfa-pineno.

O rendimento é igual a 786 gramas, o ponto de fusão é igual a 94°C e a viscosidade, determinada como

se mencionou antes, é igual a 1600 mPa.s/20°C. O tempo B, determinado como se descreveu antes, é igual a quatro minutos.

Exemplo 5

Procede-se como se descreveu no Exemplo 3, mas utiliza-se uma mistura constituída por 180 partes de ácido gordo de óleo de pinheiro e 20 partes de alfa-pineno. O rendimento é igual a 791 gramas.

O ponto de fusão é igual a 88°C, a viscosidade, determinada como se mencionou antes, é igual a 1200 mPa.s/-20°C e o tempo B, determinado como se citou antes, é igual a 2 1/2 minutos.

Exemplo 6

Num vaso de reacção como se descreveu no Exemplo 2, colocam-se 658 partes de fenol, 150 partes de xileno, 1,8 partes de ácido sulfúrico (a 25% em peso), 180 partes de colofónia e 20 partes de ácido gordo de óleo de pinheiro e aquece-se a 120°C. Depois de se ter atingido esta temperatura, adiciona-se uma mistura constituída por 397 partes de formaldéido aquoso (a 37% em peso) e 24,3 partes de ácido sulfúrico (a 25% em peso), durante três horas, distribuídas uniformemente durante o intervalo de tempo.

Depois de se terminar a destilação com re-trocesso, retira-se o separador de água e eliminam-se por destilação os componentes voláteis em refrigerante ascendente com uma temperatura inferior de 205°C. Em seguida, tra-

ta-se a mistura reaccional durante mais uma hora a 205°C sob vazio produzido por trompa de água. O rendimento é igual a 776 gramas.

O ponto de fusão da resina é igual a 94°C, a viscosidade, determinada como se citou antes, é igual a 1000 mPa.s/20°C e o tempo B de uma mistura constituída por 9 partes de resina e 1 parte de hexametenotetramina é igual a 2 1/2 minutos a 150°C.

Exemplo 7

Procede-se como se descreveu no Exemplo 6, muito embora se tenham empregado 20 partes de colofónia e 180 partes de ácido gordo de óleo de pinheiro. O rendimento é igual a 800 gramas.

O ponto de fusão da resina é igual a 89°C, a viscosidade, determinada como se referiu antes, é igual a 1200 mPa.s/20°C e o tempo B de uma mistura constituída por 9 partes de resina e 1 parte de hexametenotetramina é igual a dois minutos a 150°C.

Exemplo 8

Ensaio da Borracha Técnica das Resinas Provenientes dos Exemplos 3 a 7 como Resina de Reforço com Hexametenotetramina numa Proporção em peso de 9 : 1

O ensaio da técnica da borracha como resina de reforço realiza-se como se descreveu no Exemplo 1. Como resina de comparação, serve a novolaca de partida do Exemplo 1 (Alnovol VPN 1322).

No Quadro 2 seguinte, as colunas Shore A, Módulo 10, Módulo 25 e Ensaio de Dobragem em Rolo (RB 15) têm as mesmas significações que no Quadro 1 do Exemplo 1. Além disso, indicam-se as colunas G' , G'' e tangente de G'/G'' .

As propriedades elásticas da borracha são descritas de maneira fisicamente exacta pelo módulo de elasticidade G' . Este corresponde à parte do trabalho que é recuperado depois de se retirar a tensão aplicada. G' está correlacionado com a dureza e deve, portanto, ser o mais alta possível.

A proporção viscosa da borracha é expressa pelo módulo de perda G'' . Este valor caracteriza a parte do trabalho que se transforma em calor. G'' está correlacionado com a HBU e deve ser o mais pequeno possível.

O factor de perda $\tan$ (= tangente do ângulo de fase $d/\text{tangente de } d$) é indicado na última coluna e calculado a partir do quociente G''/G' .

4.

QUADRO 2

Ensaio da Resina de Reforço de Acordo com a Técnica da Borracha

Resina de	Shore A	Módulo 10	Módulo 25	RB 15	G	G"	tang (G"/G)
Exemplo 3	85	1,7	2,4	41°C	31,0	3,64	0,118
Exemplo 4	87	2,5	3,3	60°C	43,6	5,50	0,127
Exemplo 5	86	2,6	3,5	60°C	50,0	5,60	0,113
Exemplo 6	87	1,6	2,1	39°C	36,8	4,32	0,116
Exemplo 7	90	2,1	2,7	45°C	44,2	5,62	0,128
Alnovol VPN 1322	82	1,3	1,7	62°C	28,0	5,7	0,204



REIVINDICAÇÕES

1.- Processo para a preparação de novolacas modificadas à base de fenóis trifuncionais em relação ao aldeído fórmico por mistura dos componentes de modificação com as novolacas não modificadas nas quantidades necessárias e subsequente reacção a temperaturas compreendidas entre 80° e 300°C , de preferência entre 100° e 290°C , caracterizado pelo facto de se fazerem reagir as novolacas não modificadas com terpenos e ácidos carboxílicos não saturados e/ou derivados destes compostos, estando a proporção em peso entre terpenos e ácidos carboxílicos não saturados ou seus derivados compreendida dentro do intervalo de 98,5:2,5 e 2,5:98,5 e a proporção em peso entre os componentes fenólicos e a soma dos componentes de modificação dentro do intervalo de 95:5 e 5:95, de preferência entre 90:10 e 10:90, tendo as novolacas modificadas resultantes um ponto de fusão superior a 45°C , de preferência superior a 55°C .

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de os componentes de modificação conterem ingredientes escolhidos de terpenos bicíclicos e/ou tricíclicos.

3.- Processo de acordo com as reivindicações 1 e/ou 2, caracterizado pelo facto de os componentes de modificação conterem ingredientes escolhidos de ácidos carboxílicos não saturados com pelo menos 4 átomos de carbono.

4.- Processo de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo facto de os componentes de modificação conterem ingredientes escolhidos de ésteres e/ou de amidas de ácidos carboxílicos não saturados com pelo menos 4 átomos de carbono.

5.- Processo de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo facto de os componentes de modificação conterem ingredientes escolhidos de ácidos gordos de óleo de pinho ("talloil") com um teor de resina compreendido entre 0,1 e 30 por cento em peso, de preferência entre 0,5 e 20 por cento em peso, em relação ao ácido gordo de óleo de pinho.

6.- Processo de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo facto de a modificação se efectuar com utilização de ácido sulfúrico como catalisador.

7.- Processo de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo facto de, em vez de novolacas não modificadas, se empregarem os seus ingredientes, isto é, fenóis e aldeídos, de preferência formaldeído, e de se fazer reagir estes últimos com os componentes de modificação segundo um processo de um único vaso de maneira a obter-se novolacas modificadas.

8.- Processo para a preparação de resinas de reforço para borrachas e/ou elastómeros, caracterizado pelo facto de se incorporar novolacas modificadas, preparadas pelo processo de acordo com as reivindicações 1 a 7, em conjunto ou em separado com agentes de reticulação, de preferência hexametenotetramina e/ou aminoplastas e/ou resóis, eventualmente após uma reacção prévia, de modo a obter-se misturas de borracha ou de elastómeros ainda não vulcanizadas.

9.- Processo para a preparação de agentes de controlo da viscosidade para a borracha, caracterizado pelo facto de se incorporar novolacas modificadas, preparadas pelo processo de acordo com as reivindicações 1 a 7, em misturas de borracha ainda não vulcanizadas.

10.- Processo para a preparação de agentes ligantes para revestimentos de atrito, caracterizado pelo facto de se submeter novolacas modificadas, preparadas pelo processo de acordo com as

reivindicações 1 a 7, a deformação sob reticulação, em conjunto com agentes reticulantes, de preferência hexametilenotetramina e/ou aminoplastas e/ou resóis, eventualmente após uma reacção prévia, em conjunto com fibras inorgânicas e/ou orgânicas e eventualmente cargas e borrachas.

11.- Processo para a preparação de agentes ligantes para massas moldáveis endurecíveis, caracterizado pelo facto de se deformar novolacas modificadas, preparadas pelo processo de acordo com as reivindicações 1 a 7, sob reticulação, em conjunto com agentes reticulantes, de preferência hexametilenotetramina e/ou aminoplastas e/ou resóis, eventualmente após uma reacção prévia, em conjunto com fibras inorgânicas e/ou orgânicas e eventualmente cargas e borrachas.

12.- Processo para a preparação de agentes de impregnação para estruturas têxteis planas ou espaciais, caracterizado pelo facto de se aplicarem novolacas modificadas, preparadas pelo processo de acordo com as reivindicações 1 a 7, sobre substratos das estruturas a impregnar em conjunto com agentes reticulantes, de preferência hexametilenotetramina e/ou aminoplastas e/ou resóis, eventualmente após uma reacção prévia, eventualmente sob a forma de solução e de se formar a estrutura têxtil eventualmente ao mesmo tempo.

4.

13.- Processo para a preparação de agentes ligantes para revestimentos e vernizes, caracterizado pelo facto de se aplicarem novolacas modificadas, preparadas pelo processo de acordo com as reivindicações 1 a 7, sobre o substrato a recobrir, em conjunto com agentes de reticulação, de preferência hexametilenotetramina e/ou aminoplastas e/ou resóis, eventualmente após uma reacção prévia, em solução ou como resinas fundidas, eventualmente em conjunto com agentes plastificantes, pigmentos e cargas e de se reticular.

14.- Processo para a preparação de agentes ligantes para substratos inorgânicos moídos, de preferência de partículas de pequeno diâmetro, caracterizado pelo facto de se misturar novolacas modificadas, preparadas pelo processo de acordo com as reivindicações 1 a 7, com ou sem agentes de reticulação e, em seguida, de se submeter a um ou mais tratamentos térmicos posteriores em que a temperatura pode ser superior à temperatura de decomposição da novolaca modificada,

Lisboa, 03 de Outubro de 1989
O Agente Oficial da Propriedade Industrial

