

22 FEB 1979

Patente Nº 92 684 Y

- R E S U M O -

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE RESINA FENÓLICA"

Descreve-se um processo para a preparação de uma composição de resina fenólica endurecida, caracterizado pelo facto de se fazer reagir

1) um composto fenólico esterificado contendo um ou mais grupos hidroxilo fenólicos e/ou um ou mais grupos hidroxilo fenólicos esterificados e contendo ainda um ou mais grupos metilol esterificado posicionados nas posições orto e/ou para em relação a um grupo hidroxilo fenólico ou a um grupo hidroxilo fenólico esterificado com

2) uma resina de novolaca fenólica, na presença de uma base e água ou outro dissolvente polar. O presente invento é particularmente útil para a produção de moldes ou de machos de fundição em que a composição acima referida é usada como agente ligante de um material refractário granular tal como areia

22.12.1989

1

Descrição do objecto do invento
que

5

BORDEN (UK) LIMITED, britânica,
industrial, com sede em North
Baddesley, Southampton, SO5 9ZB,
Grã-Bretanha, pretende obter em
Portugal para "PROCESSO PARA A PRE
PARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE RESI
NA FENÓLICA"

10

15

A presente invenção refere-se a resinas fenó-
licas. Mais particularmente, refere-se a um processo para a
preparação de composições de resinas fenólicas à base de re-
sinas de novolacas fenólicas e de compostos fenólicos metilo-
lados esterificados.

20

Sabe-se que é possível endurecer resinas fenó-
licas alcalinas em condições alcalinas, mediante reacção com
ésteres orgânicos, incluindo lactonas e carbonatos orgânicos.
Esse endurecimento com ésteres de resinas resol fenólicas al-
calinas está descrito, entre outros, na patente de Invenção
25 Alemã DE-C-1 065 605, na patente de Invenção Alemã DE-C-1
171 606, patente de Invenção Japonesa JP-A-49-16793, na pater-
te de Invenção Japonesa JP-A-50-130627, na patente de Inven-
ção Britânica GB-A-2059975, na patente de Invenção Europeia
EP-A-0085512 e na patente de Invenção Europeia EP-A-0086615.
30 De acordo com estas publicações, pode endurecer-se uma resi-
na resol fenólica fortemente alcalina em solução aquosa, à
temperatura ambiente, mediante reacção com um éster orgânico
(incluindo lactonas e carbonatos) fazendo contactar a resina
com o éster sob a forma de um líquido ou de um gás.

35

Essas resinas destinam-se, particularmente ,

21 JUL 1979

1 à ligação de materiais refractários, tais como areia, na pro-
dução de moldes e de machos de fundição e no tratamento de
formações subterrâneas. Foram propostas outras aplicações
das resinas, tais como ligação de madeiras.

5 O endurecimento das resinas fenólicas fortemen-
te alcalinas (resinas de resol) com ésteres envolve a saponi-
ficação do éster mas constitui um inconveniente dos produtos
até ao presente produzidos o facto de alguns produtos da reac-
ção de saponificação não serem incorporados na estrutura fi-
10 nal da resina e ficarem na massa endurecida como compostos
não resinosos sob a forma de álcool livre e sob a forma do
sal do componente ácido do éster.

15 Numa tentativa para remediar, pelo menos parci-
almente, esta deficiência, foi proposto, por exemplo, na Pa-
tente de Invenção Britânica GB-A-2 140 017, empregar-se o és-
ter de formiato ou de acetato de um fenol monofuncional ou
polifuncional que é reactivo com aldeído fórmico como compo-
nente de éster para o endurecimento de resinas fenólicas de
resol alcalinas. Neste caso, o éster é obtido esterificando
20 o grupo ou os grupos -OH fenólicos do fenol monofuncional ou
polifuncional. Quando o éster é saponificado como consequên-
cia da reacção do álcali no componente de resina, o fenol
original que formava o componente de álcool do éster é liber-
tado e é capaz de reagir dentro da estrutura da resina. Como
25 o fenol reage com aldeído fórmico, serve para ligar qualquer
aldeído fórmico que fica não combinado no interior da resina
ou é libertado subsequentemente.

30 É ainda uma outra característica dos sistemas
de resina de resol fenólicas endurecidas com éster produzidos
até agora o facto de serem efectivas apenas quando se empre-
ga um álcali forte e, na prática, só o hidróxido de sódio ou
o hidróxido de potássio originam composições satisfatórias.
As resinas fenólicas produzidas com bases mais fracas ou não
podem ser endurecidas usando ésteres ou podem ser endurecidas
35 apenas mediante aquecimento adicional a elevadas temperatu-
ras.

Handwritten signature/initials

1 A Requerente verificou agora que estes e outros in-
convenientes podem ser evitados ou, pelo menos, substancial-
mente atenuados preparando uma composição de resina fenólica
a partir de uma mistura reaccional que compreende uma resina
5 de novolaca fenólica e um composto fenólico que contém um
substituente ou vários substituintes fenólicos de metinol es-
terificados no anel na presença de uma substância alcalina e
de água e/ou de outros dissolventes polares.

10 A presente invenção proporciona uma composição de
resina fenólica que compreende:

- 15 1) um composto fenólico esterificado, que contém um ou ma-
is grupos hidroxilo fenólicos e/ou um ou mais grupos me-
tilol esterificados na posição orto e/ou na posição para
em relação a um grupo hidroxilo fenólico ou um grupo hi-
droxilo fenólico esterificado,
2) uma resina de novolaca fenólica e
3) dissolvente polar.

20 A presente invenção também proporciona um método
para a preparação de uma composição de resina fenólica endu-
recida, que compreende fazer-se reagir conjuntamente

- 25 1) um composto fenólico esterificado que contém um ou mais
grupos hidroxilo fenólicos e/ou um ou mais grupos hidro-
xilo fenólicos esterificados e que contém um ou mais
grupos metinol esterificados na posição orto e/ou na po-
sição para em relação a um grupo hidroxilo fenólico ou
a um grupo hidroxilo fenólico esterificado,
2) uma resina de novolaca fenólica e
30 3) uma base, na presença de água e/ou de outro dissolven-
te polar.

35 A resina de novolaca fenólica e o composto fenóli-
co esterificado utilizados no processo de acordo com a pre-
sente invenção são consideravelmente mais reactivos quando
misturados um com o outro na presença de uma base e de água
e/ou de outro dissolvente polar do que os sistemas de resole

22.11.1989

1 fenólico alcalino/éster orgânico da técnica anterior. Embora
a composição de acordo com a presente invenção seja útil para
a produção de espumas fenólicas e como sistema de aplicação
de parafusos em rochas, é especialmente útil como ligante pa-
5 ra areia ou outros materiais refractários granulares na fabri-
cação de moldes e machos de fundição. Quando se emprega a com-
posição de resina fenólica de acordo com a presente invenção
como agente ligante na fabricação de moldes e de machos de
fundição, ela endurece ao fim de um curto intervalo de tempo
10 à temperatura ambiente após a mistura, para originar produ-
tos com elevada resistência mecânica. Assim, de acordo com
uma forma de realização preferida da presente invenção, pro-
porciona-se uma composição para moldes de fundição que compre-
ende uma mistura de uma maior proporção de um material refrac-
15 tário granular e de uma menor proporção de composição de re-
sina fenólica, a qual compreende

- 1) um composto fenólico esterificado que contém um ou ma-
is grupos hidróxilo fenólicos e/ou um ou mais grupos
20 hidroxilo fenólico esterificados e que contém um ou ma-
is grupos metilol esterificados posicionados na posi-
ção orto e/ou na posição para em relação a um grupo
hidroxilo fenólico ou a um grupo hidroxilo fenólico
esterificado,
- 2) uma resina de novolaca fenólica e
- 25 3) uma base e
- 4) água e/ou outro dissolvente polar.

As expressões "resina de resole fenólica" e
"resina de novolaca fenólica" são, evidentemente, expressões
da técnica das resinas fenólicas. Os resoles são polímeros
30 termo-endurecíveis, isto é, formam um polímero tridimensional
infusível após aplicação de calor e são obtidos condensando
um fenol com um excesso molar de aldeído, na presença de um
catalisador básico. As resinas de novolaca de fenol-aldeído,
35 por outro lado, são polímeros com a cadeia terminada em fe-

Valdez
1989

1 nol, preparados por meio da reacção de um aldeído com um ex-
cesso molar de um fenol, tipicamente na presença de um catali-
sador ácido. Estas resinas de novolaca são resinas não en-
durecidas permanentemente fúveis que são convenientemente
5 endurecidas com obtenção de uma resina infusível e insolúvel
por reacção com um agente de endurecimento, tal como hexame-
tilenotetramina a elevada temperatura.

O composto fenólico esterificado usado na presen-
te invenção é um fenol ou um derivado de fenol que contém um
10 ou mais grupos hidroxilo fenólicos e/ou um ou mais grupos hi-
droxilo fenólicos esterificados e um ou mais grupos metilol
esterificados ligados a um átomo de carbono do anel fenólico
numa posição orto e/ou numa posição para em relação a pelo me-
nos um grupo hidroxilo fenólico ou um grupo hidroxilo fenóli-
15 co esterificado. Assim, compreende-se que o composto fenólico
esterificado utilizado pode ser um fenol mononuclear, dinu-
clear ou polinuclear metilolado mono-esterificado, di-esteri-
ficado ou poli-esterificado em que pelo menos um grupo meti-
lol esterificado está ligado a um átomo de carbono do anel
20 aromático na posição orto ou na posição para em relação a um
grupo hidroxilo fenólico ou a um grupo hidroxilo fenólico es-
terificado.

Pela expressão "fenol mononuclear", entende-se um
composto não polimérico que tem um núcleo aromático ao qual
25 está directamente ligado, pelo menos, um grupo hidroxilo. Exem-
plos de fenóis mononucleares incluem, mas não se restringem a
fenol propriamente dito, homólogos de fenol, tais como o-cres-
sol, m-cresol, p-cresol, 3,5-xilen-1-ol e o-fenil-fenol ou p-
-fenil-fenol e derivados de fenol, tais como resorcionol,
30 floroglucinol, pirogalol, 4,4'-di-hidroxi-difenilo, éter 4,4'-
-di-hidroxi-difenílico e tioeter 4,4'-di-hidroxi-difenílico.
Pelas expressões "fenol dinuclear" e "fenol polinuclear", si-
gnificam-se compostos formados pela reacção de condensação de
duas ou mais moléculas de um fenol mononuclear com uma ou ma-
35 is moléculas de um aldeído ou uma cetona que reagem com fenol

22 JUL 1989
[Handwritten signature]

1 Os exemplos incluem, mas não se limitam aos produtos resino-
sos obtidos por fenol, homólogos de fenol ou seus derivados
(por exemplo, o-cresol, m-cresol ou p-cresol, 3,5-xilen-1-
-ol, etil-fenol, o-fenil-fenol, p-fenil-fenol, resorcinol,
5 floroglucinol, pirogalde e Bisfenol A), 4,4'-di-hidroxi-dife-
nilo, éter 4,4'-di-hidróxi-difenílico e tioeter 4,4'-di-hi-
droxi-difenílico) com um aldeído (tal como, por exemplo, al-
deído fórmico, aldeído acético, aldeído furfurílico, aldeído
benzílico e suas misturas) ou uma acetona (como acetona e ci-
10 clo-hexanona). Além disso, podem empregar-se misturas de fe-
nóis reactivos com aldeído, como por exemplo, isómeros mis-
tos de cresol, xilenóis e misturas fenólicas, tais como as
obtidas a partir do fraccionamento do alcatrão de hulha e o
líquido de casca de castanha de cajú, como todo ou como par-
15 te do componente fenólico.

De acordo com a presente invenção é especialmen-
te preferido que o composto fenólico esterificado não conte-
nha grupos hidroxilo fenólicos livres, mas apenas um ou mais
grupos hidroxilo fenólicos esterificados além de um ou mais
20 grupos metilol esterificados posicionados na posição orto
e/ou na posição para em relação ao grupo ou aos grupos hidro-
xilo fenólicos esterificados.

Isto acontece porque, nesse caso, o composto fe-
nólico esterificado é estável por armazenagem, mesmo a tem-
25 peraturas ambiente relativamente elevadas. Pelo contrário,
as soluções alcalinas das resinas de resol fenólicas até ago-
ra empregadas têm durações de armazenagem limitadas porque
a reacção de condensação que prossegue, muito embora lenta-
mente, durante a armazenagem tem como resultado uma progres-
30 siva alteração das propriedades da resina de resol, termi-
nando na gelificação. Também é estável durante a armazenagem
a resina de novolaca fenólica em solução alcalina aquosa e,
por consequência, é uma vantagem particular da presente for-
ma de realização da invenção que os componentes reactivos da
35 composição de ligante de resina fenólica possam ser armaze-

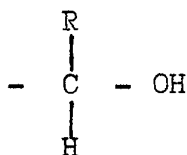
22 157 1989
[Handwritten signature]

1 nados, antes de serem misturados conjuntamente, sob a forma
de duas composições estáveis separadas: uma que compreende o
composto fenólico esterificado que não contém grupos hidroxilo
5 lo fenólicos livres opcionalmente dissolvido em água e/ou ou
tro dissolvente polar, e sendo a outra uma solução alcalina
aquosa da resina de novolaca fenólica.

Como se mencionou acima, os compostos fenólicos
esterificados que foram utilizados de acordo com a presente
invenção na preparação de composições de resinas fenólicas
10 contêm um ou mais grupos metilol esterificados situados na
posição orto e/ou na posição para em relação a um grupo hidro
xilo fenólico ou a um grupo hidroxilo fenólico esterificado.

Pela expressão "grupo metilol esterificado" ,
tal como é utilizada na presente memória descritiva, signifi
15 ca-se um organocarboniloxi-metileno ou derivado substituído
do mesmo.

Pela expressão "grupo metilol" , pretende-se
significar um grupo de fórmula geral:



25 em que

o símbolo R representa um átomo de hidrogénio, um grupo hidro
carbilo alifático ou aromático ou um grupo heterocíclico. Ti-
picamente, os compostos fenólicos que são utilizados nos vá-
rios aspectos e formas de realização da presente invenção po-
30 dem preparar-se a partir de um fenol apropriado contendo gru-
pos metilol ou de um derivado de fenol fazendo reagir o mes-
mo com um reagente esterificante. O fenol ou o derivado de
fenol que contém um grupo metilol podem ser preparados fazen-
do reagir aldeído fórmico ou outro aldeído, tal como aldeído
35 acético, aldeído butírico ou aldeído furfurílico com o fenol

22 JUL 1989
[Handwritten signature]

1 apropriado ou com o seu derivado.

Por razões de disponibilidade e de preço razoável, juntamente com a repetitabilidade e a isenção de cheiros fortes ou desagradáveis, o tipo preferido de composto fenólico é um que se baseia no produto de condensação de fenol e de aldeído fórmico. Esses produtos de condensação podem ser fabricados de acordo com métodos conhecidos fazendo reagir fenol e aldeído fórmico na presença de catalisadores ácidos ou básicos, muito embora a fabricação destes produtos não faça parte do âmbito da presente invenção. Quando se empregam catalisadores básicos para esta finalidade, os produtos de condensação de fenol-aldeído fórmico resultantes possuem grupos metilol livres numa proporção que depende principalmente da proporção de aldeído fórmico para fenol, grupos esses que estão ligados aos átomos de carbono do anel fenólico na posição orto e/ou na posição para em relação aos grupos hidroxilo fenólicos. No entanto, quando se empregam catalisadores ácidos, os produtos de condensação de fenol-aldeído fórmico resultantes não contêm normalmente grupos fenol se a proporção de aldeído fórmico para fenol for menor do que 1,0. No entanto, estes produtos podem constituir materiais de partida apropriados se se realizar uma operação de metilolação, utilizando aldeído fórmico em condições neutras ou alcalinas a seguir à fabricação do produto de condensação catalisado com ácido e antes da esterificação.

De maneira semelhante, quando o composto fenólico é um produto da reacção de condensação de um fenol e de uma cetona que reage com fenol, a metilolação é necessária antes da reacção de esterificação. Essa metilolação pode realizar-se facilmente por reacção com aldeído fórmico em condições neutras ou alcalinas procedendo de acordo com a maneira de proceder acima descrita.

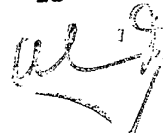
Destes vários processos para a preparação do fenol ou do derivado de fenol contendo grupos metilo, a Requerente prefere fazer a preparação do produto de condensação de fenol-aldeído fórmico na presença de um catalisador básico

21 JUL 1989

(isto é, uma resina de resol), visto que isso evita a necessidade de uma posterior operação de metilolação. Nesse produto de condensação, a proporção molar de fenol: aldeído fórmico está compreendida, tipicamente, dentro do intervalo de 1:1,2 a 1 : 3,0, preferivelmente de 1: 1,5 a 1: 3,0. A quantidade de substância alcalina utilizada como catalisador de condensação é, tipicamente, de cerca de 1 a 2% em peso com base no peso do fenol, geralmente suficiente para manter um pH pelo menos igual a 8, mas pode ser consideravelmente maior. O grau de condensação desta resina de resol pode, convenientemente, ser descrito fazendo referência a dois parâmetros; o teor de sólidos residuais resultantes do aquecimento a 100°C até peso constante e a viscosidade da solução de resol. As resinas de resol mais preferivelmente utilizadas como derivados fenólicos contendo metilol a serem esterificados para originar os compostos fenólicos esterificados tem um teor de sólidos compreendido entre 30 e 95%, preferivelmente entre 50 e 75% em peso e uma viscosidade compreendida entre 0,1 e 100 poise, preferivelmente entre 1 e 25 poise a 25°C. Os exemplos típicos de catalisadores de condensação incluem os óxidos e hidróxidos de sódio, potássio, lítio, bário, cálcio, magnésio e aminas e amoníaco.

O fenol ou o derivado de fenol contendo metilol assim preparado pode então ser esterificado de maneira a originar o composto fenólico esterificado pretendido que contém um ou mais grupos metilol esterificado posicionados na posição orto e/ou na posição para em relação a um grupo hidroxilo fenólico ou a um grupo hidroxilo fenólico esterificado. Os ésteres de fenóis ou de derivados de fenol que contêm metilol pretendidos são ésteres de carboxilatos orgânicos. Estes ésteres podem ser deriváveis a partir de qualquer ácido monofuncional, bifuncional ou polifuncional alifático, alicíclico ou aromático, capaz de formar ésteres com os grupos metilol. Pode também ser possível que um composto fenólico contendo metilol esterificado contenha grupos de éster deriva-

22 DEZ. 1989



1 dos de mais do que um destes ácidos. Para a maior parte das
finalidades, no entanto, os ésteres são os formados a partir
de ácidos carboxílicos inferiores, especialmente, ácido fórmico e ácido acético. Quando, na presente memória descritiva,
5 se faz referência ao componente ácido do grupo éster, pretende-se que ela seja apenas descritiva do tipo de grupo e não se pretende que indique qual o ácido propriamente dito que necessita de ser empregado para a fabricação do éster de metilol. De facto, o éster pode formar-se de qualquer maneira conhecida e a maneira de proceder adoptada pode variar, como é
10 do conhecimento dos peritos no assunto, de modo a adaptar-se aos compostos particulares que estão a ser produzidos. Os exemplos de alguns métodos de esterificação que podem ser utilizados incluem :

- 15 1) reacção de um composto de metilol com o anidrido de ácido, anidrido misto ou cloreto de ácido, tipicamente na presença de um catalisador apropriado;
- 20 2) permuta de éster entre um composto de metilol e um éster de ácido carboxílico apropriado na presença de um catalisador apropriado ou por troca mútua de ácido, como se descreve, por exemplo, na patente de Invenção Norte-Americana US 2 544 365; e
- 25 3) tratamento de um composto de metilol com ceteno, diceteno ou seus derivados.

É também possível produzir os compostos fenólicos pretendidos pela reacção de um anidrido de ácido com mono-di- ou tri-dialquilamino metil fenóis ou derivados de fenol substituídos.

30 Falando em termos gerais, as resinas de fenóis metilolados ou de resól fenólico são sensíveis a ácidos e, na maior parte dos casos, é necessário esterificar os grupos metilol e, opcionalmente, os grupos hidroxilo fenólicos numa resina fenólica por uma via indirecta, de modo a evitar a gelificação da resina. A tendência para gelificar pode ser atenua
35

22 JUL 1989



1 da ou aumentada bloqueando o grupo -OH fenólico, esterifican-
do-o ou eterificando-o, como se descreve, por exemplo, na
Patente de Invenção Alemã DE-C-474 561. Obviamente, qualquer
catalisador empregado para promover a reacção de esterifica-
5 ção não tem de ser capaz de entrar em reacção posterior com
os grupos metilol esterificados do produto da reacção de es-
terificação sob as condições reaccionais usadas. Um exemplo
de um catalisador de esterificação apropriado é a piridina.

10 Uma maneira de proceder preferida consiste em for-
mar o éster de acetato dos compostos fenólicos contendo me-
tilol introduzindo ceteno numa solução do composto fenólico
que contém metilol. Neste caso, o ceteno é libertado, preferi-
velmente, imediatamente antes de utilização, tipicamente num
equipamento tal como o descrito nas Patentes de Invenção Nor-
15 te-Americanas US 2 541 471 e US 3 259 469. Fazendo reagir o
composto fenólico com diceteno de acordo com uma maneira se-
melhante, obtém-se o éster de aceto-acetato do composto fenó-
lico. Podem formar-se outros ésteres por troca de grupos de
éster.

20 Os grupos éster apropriados incluem, mas não se
restringem a formiato, acetato, aceto-acetato, acrilato, pro-
pionato, lactato, crotonato, metacrilato, butirato, isobuti-
rato, caproato, caprilato, benzoato, toluato, p-aminobenzoa-
to, p-hidroxi-benzoato, salicilato, cinamato, laurato, miris-
25 tato, palmitato, oleato, ricinoleato, estearato, oxalato,
succinato, fumarato, maleato, adipato, ftalato, azelato e se-
baçato. Os ésteres de acetato formam uma classe particular-
mente preferida de compostos de acordo com a presente inven-
ção.

30 Uma classe particular de ésteres de metilol que
são especialmente úteis é a constituída por hidroxibenzoatos
de metilol visto que, por saponificação do éster na presença
de uma base, o agrupamento hidroxibenzoato, em virtude do
seu grupo hidroxilo fenólico, é capaz de se ligar à estrutu-
35 ra da resina fenólica, e em virtude do seu grupo carboxilato,

22 DEC 1989

1 é capaz de se ligar a qualquer ião metálico básico de maneira
a formar a molécula completamente reticulada. Assim, na saponificação dos ésteres de hidroxibenzoato de compostos fenólicos que contêm metilol na presença de uma base, não há liberação nem de um álcool componente nem de um sal, ao contrário do caso que se verificava com os sistemas de endurecimento de éster da técnica anterior para as resinas fenólicas alcalinas. Outra classe que tem possibilidades semelhantes aos hidroxibenzoatos compreende os hidroxifenilalquil-carboxilatos que têm o mesmo efeito que os hidroxibenzoatos, muito embora os ésteres hidroxifenilalquil-carboxílicos possam formar estes res mais facilmente com resinas fenólicas metileladas. Os exemplos dos ésteres de hidroxibenzoato e de hidroxifenilalquil-carboxilato incluem os que derivam de ácidos como o ácido 3,5-di-hidroxi-benzóico, do ácido 4-hidroxi-fenil-acético, do ácido 2,4,6-tri-hidroxi-benzóico, do ácido 4-hidroxi-benzóico, do ácido 4,4-bis-(4-hidroxifenil)-valérico, do ácido gálico e do ácido salicílico.

20 A lista dos grupos de éster apropriados acima mencionados inclui alguns grupos de éster derivados de ácidos que são em si próprios capazes de sofrer polimerização (por exemplo, acrilato e metacrilato). É possível, por consequência, utilizar um composto fenólico como precursor de uma resina fenólica endurecida, que contém ésteres de metilol desses ácidos. Por saponificação em presença da base, liberta-se um sal polimerizável que pode então ser feito polimerizar de maneira a formar um material de elevado peso molecular.

30 Como se mencionou acima, os ésteres de acetato formam uma classe particularmente preferida de compostos fenólicos esterificados úteis no processo de acordo com a presente invenção. A Requerente não só obteve excelentes resultados usando algumas resinas de resol fenol-aldeído fórmico fortemente acetiladas, como compostos fenólicos esterificados, mas também conseguiu resultados semelhantes e, em alguns casos, superiores, usando alguns ésteres de acetato de cer-

122 (17.10.89)

1 tos compostos mononucleares e dinucleares metilolados. Os
exemplos destes compostos incluem tetracetato de 2,4,6-trime-
tilol-fenol (TMPTA), triacetato de 2,6-dimetilol-p-cresol,
5 triacetato de 2,6-dimetilol-fenol e hexacetato de 2,2',6,6'-
-tetrametilol-bisfenol A. Destas substâncias, prefere-se
TMPTA.

10 Como os resoles de fenol-aldeído fórmico são assim
instáveis e tendem a formar materiais de maior peso molecu-
lar por condensação mesmo às temperaturas ambientes, as con-
dições para a realização da esterificação são muito críticas.
Por consequência, compreende-se, com base no que acima se re-
feriu, que as condições de reacção convencionalmente emprega-
das na preparação de ésteres de ácidos carboxílicos e de ál-
coois estáveis, tais como álcool metílico e álcool etílico,
15 não são sempre apropriadas para a esterificação dos grupos
metilol ligados a núcleos aromáticos nas resinas de resole
de fenol-aldeído fórmico. Além disso, a presença de um ácido
carboxílico pode, ela própria, provocar a polimerização de
álcoois de fenol de baixo peso molecular presentes numa com-
posição de resole. Assim, prefere-se adicionar o ácido lenta-
20 mente ao resole de modo que prevaleçam apenas condições for-
temente ácidas durante a reacção de esterificação.

25 Convenientemente, podem utilizar-se dissolventes
tais como ésteres ou acetonas, particularmente no caso de re-
soles de maior peso molecular, para dissolver o resole e fa-
cilitar a realização de uma reacção uniforme. Como a reacção
de esterificação liberta água, ela pode ser acelerada pela
utilização de condições não aquosas, assim como também pela
utilização de dissolventes de baixo ponto de ebulição capa-
30 zes de formarem uma mistura azeotrópica com a água.

35 Os ésteres da presente invenção podem ser prepara-
dos, tipicamente, escolhendo condições que, preferencialmen-
te, esterifiquem o grupo $-CH_2OH$ e não o grupo $-OH$ fenólico.
No entanto, é evidente do que se referiu acima que, de acor-
do com uma forma de realização preferida, o composto fenóli-
co esterificado seja um composto em que todos os grupos hi-

22 DEZ 1989
[Handwritten signature]

1 droxilo fenólicos em si próprios estejam esterificados. Estes
compostos serão geralmente mais lentos a reagir, mas possuem
uma maior estabilidade durante a armazenagem por causa da in
ctivação dos grupos -OH fenólicos.

5 Geralmente, quando se utiliza um ácido para este
rificar o composto fenólico, a quantidade preferida de ácido
utilizado deve ser igual, numa base molar, ao teor de grupos
metilol livres. No entanto, nos casos em que se encontra pre
sente uma pluralidade de grupos metilol, é possível esterifi
10 car apenas certa proporção de grupos metilol, de modo que os
grupos metilol não esterificados restantes permitam que o pro
duto seja termicamente polimerizado num andar posterior. Isso
podia ser, por exemplo, um meio conveniente para reter um cer
to grau de termoplasticidade no produto.

15 Por outro lado, pode ser necessário um excesso
de ácido para provocar a esterificação a baixa temperatura.
Idealmente, qualquer ácido livre residual deve ser retirado
do composto fenólico que contém metilol esterificado antes
deste último ser feito reagir com a resina de novolaca fenó-
20 lica na presença de uma base e de água ou de outro dissolven
te polar para originar uma composição de resina fenólica, vis
to que qualquer ácido livre residual presente no composto fe
nólico esterificado neutraliza a base.

25 O composto fenólico esterificado é utilizado na
realização da presente invenção numa quantidade tipicamente
compreendida entre 10 e 120% em peso com base no peso da re
sina de novolaca fenólica. Preferivelmente, a quantidade de
composto fenólico esterificado utilizada está compreendida
entre 20 e 60% em peso da resina de novolaca fenólica.

30 A resina de novolaca fenólica pode ser preparada
por qualquer das vias conhecidas. A fim de se obter uma resi
na que tem as propriedades de uma novolaca, isto é, a fim de
se obter um produto que não endureça por acção de aquecimen
to, é necessário fazer reagir o fenol e o aldeído numa propor
35 ção molar menor do que 1 mole de aldeído por cada mole de fe-

1 nol.

5 O fenol utilizado é, preferivelmente, fenol propriamente dito ou m-cresol ou uma mistura de fenol e de m-cresol. Outros fenóis ou homólogos que podem ser utilizados para formar todo ou parte do componente de fenol na resina de novolaca incluem 3,5-xilen-1-ol, etil-fenol, resorcinol, floroglucinol, pirogalhol, misturas de aldeído-fenóis reactivos, tais como isómeros mistos de cresol e de xilenol e misturas fenólicas, tais como as obtidas por fraccionamento de alcatrão de hulha ou óleo da casca da semente de caju.

15 O aldeído utilizado para preparar a resina de novolaca fenólica pode ser, por exemplo, aldeído fórmico que é preferivelmente utilizado sob a forma da sua solução aquosa, paraformaldeído, aldeído acético, aldeído furfurílico ou aldeído benzílico. A resina de novolaca fenólica pode também ser preparada fazendo reagir um fenol, como se descreveu acima, com uma cetona, tal como acetona, ciclo-hexanona ou suas misturas. Por razões de facilidade de obtenção e de custo razoável, associados com repetibilidade e isenção de cheiros fortes ou desagradáveis, o tipo preferido de novolaca fenólica é formado pelo produto de condensação de fenol e aldeído fórmico.

25 A resina de novolaca pode preparar-se usando qualquer dos catalisadores correntemente empregados para essa finalidade. Os catalisadores ácidos apropriados incluem ácidos minerais fortes, tais como os ácidos sulfúrico, fosfórico e clorídrico, e ácidos orgânicos, tais como ácido oxálico e ácido salicílico, ou anidridos, como anidrido maleico.

30 Como se referiu acima, o fenol e o aldeído são feitos reagir um com o outro numa proporção molar menor do que 1 mole de aldeído por cada mole de fenol. Em geral, o aldeído não é usado em proporção molar para fenol inferior a 0,2:1. Preferivelmente, no entanto, o aldeído utilizado é aldeído fórmico e, tipicamente, a proporção molar de aldeído fórmico para fenol está compreendida dentro do intervalo de 0,2:

22/12/1989
[assinatura]

1 1 a 0,85 : 1, visto que quantidades de aldeído fórmico em ex-
cesso em relação a este máximo provocam um aumento do risco
de gelificação prematura da resina e quantidades inferiores
a 0,2 mole por mole de fenol são anti-econômicas por causa do
5 aumento de nível de fenol que nesses casos se manteria por
reagir. Com o fim de se obter um bom compromisso de proprieda-
des, a Requerente prefere utilizar uma proporção molar de al-
deído fórmico para fenol compreendida dentro do intervalo des-
de 0,4 : 1 a 0,7 : 1.

10 No caso de uma resina de novolaca catalisada com
ácido, é apenas necessário empregar uma quantidade suficien-
te do material acídico para se obter uma taxa satisfatória de
resinificação e a proporção necessária varia com o tipo de
ácido utilizado. No caso de se empregarem ácidos minerais ma-
15 is fortes, tais como ácido sulfúrico ou ácido clorídrico, es-
te geralmente encontra-se compreendido dentro do intervalo
compreendido entre 0,02 e 1,0% e, preferivelmente, entre 0,1
e 0,6% em peso com base no peso do fenol empregado. No caso
de ácidos orgânicos, tais como ácido oxálico ou anidrido ma-
20 leico, é típico empregar quantidades de ácido compreendidas
dentro do intervalo de cerca de 0,1 e 10% e, preferivelmente,
desde 1 a 5% em peso com base no peso do fenol empregado.

Os métodos para a preparação das resinas de novo-
laca catalisadas com ácidos são conhecidos e estão descritos,
25 por exemplo, nas Patentes de Invenção Britânicas GB 1 210 239
e GB 1 391 420.

As resinas de novolacas formadas são preferivel-
mente tratadas, quando a reacção está substancialmente comple-
ta, de maneira a remover o fenol que não reagiu. Isto reali-
30 za-se porque a Requerente descobriu que o fenol livre exis-
tente na resina de novolaca parece inibir o mecanismo de re-
ticulação que acontece quando o composto fenólico esterifica-
do reage com a resina de novolaca na presença de uma base e,
portanto, provoca uma perda de resistência mecânica no inte-
35 rior do produto. A remoção do fenol livre pode realizar-se,

22 JUL 1989


1 mais convenientemente, por destilação com arrastamento de va
por, mas também se podem utilizar outros métodos para a eli-
minação do fenol que não reagiu, como precipitação da resina
da solução e lavagem do precipitado antes de secagem. É evi-
5 dente que muitos dos benefícios da presente invenção não se
atingem por completo se, na resina, ficarem quantidades subs-
tanciais de fenol livre. Por outro lado, é geralmente anti-
-econômico e impraticável retirar todos os vestígios de fe-
nol livre da resina. A Requerente verificou, no entanto, que
10 se consegue uma melhoria substancial da resistência mecânica
se o teor de fenol livre da resina de novolação for inferior
a cerca de 2% e, mais preferivelmente, inferior a 1%.

A reactividade do componente de resina de novo-
laca fenólica de composição de acordo com a presente inven-
15 ção depende do seu peso molecular e também do tipo de base
utilizada.

Como se mencionou acima, os compostos fenólicos
esterificados reagem com a resina de novolaca fenólica na
presença de uma base, água ou outro dissolvente polar. Os
20 exemplos de dissolventes polares que podem ser utilizados no
processo de acordo com a presente invenção em vez de água in
cluem metanol, etanol, álcooil metilados industriais (TMS),
formamida, dimetil-acetamida, trietanolamina e glicerol.

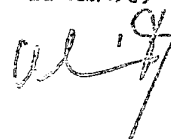
Na aplicação da presente invenção para a prepa-
25 ração de machos e moldes de fundição, a Requerente verificou
que a resistência mecânica dos machos de areia é melhorada
se parte ou todo o dissolvente polar utilizado for um glicol,
tal como etilenoglicol ou dietilenoglicol, um éter-álcool,
tal como metoxi-etanol, etoxi-etanol, fenoxi-etanol ou etil-
30 digol i.e. éter etílico de dietileno glicol ou um ceto-álco-
ol, tal como diacetona-álcool. As adições de dissolvente to-
tal típicas estão compreendidas no intervalo desde 1 até 50%
em peso com base no peso da resina de novolaca fenólica e es
tão preferivelmente compreendidas dentro do intervalo de 1
35 a 30%.

22.12.1999
[Handwritten signature]

1 A base usada no processo de acordo com a presen
te invenção pode ser qualquer material ou mistura de materia
is que, quando adicionados numa quantidade apropriada à com-
posição que compreende um composto fenólico esterificado con
5 tendo um ou mais grupos metilol esterificados, torna a compo
sição alcalina, o que, no caso dos sistemas aquosos, signifi
ca que a base é uma base que é capaz de fazer subir o pH da
composição para um valor superior a 7. A quantidade de base
necessária para conseguir esta alcalinidade na composição de
10 pende em grande parte da identidade da base utilizada e do
facto de a composição à qual a base se adiciona conter quais
quer espécies químicas que sejam reactivas em relação à base

Por exemplo, se o composto fenólico esterifica-
do contiver quaisquer grupos químicos reactivos com uma base
15 e/ou se a composição que contém o composto fenólico esterifi
cado contiver adicionalmente quaisquer compostos que reajam
com uma base, grupos ou compostos esses que têm o efeito de
neutralizar a base quando são adicionados, então, evidente-
mente, a base terá de ser utilizada numa quantidade que seja
20 em excesso em relação à quantidade necessária para neutrali-
zar quaisquer desses grupos químicos que reagem com as bases
e/ou desses compostos que reagem com as bases e que se encon
trem presentes. A maior parte das bases inorgânicas e muitas
aminas orgânicas são apropriadas para reagir com os compos-
25 tos fenólicos esterificados. A facilidade com que eles saponi-
ficam os ésteres do resole determina a velocidade de geli-
ficação e a temperatura mínima à qual se verifica a gelifica
ção.

A base utilizada para saponificar o composto fe
30 nólico contendo metilol esterificado para formar uma composi
ção de resina fenólica de acordo com a presente invenção po-
de ter a forma de um gás, de um líquido de baixo ponto de
ebulição ou do seu vapor, de um material líquido ou de uma
solução de uma substância alcalina ou a forma de um sólido.
35 Os materiais apropriados incluem:



- 1 i) óxidos e hidróxidos de metais alcalinos e alcalino-
-terrosos como, por exemplo, sódio, potássio, lítio,
bário, cálcio e magnésio;
- 5 ii) óxidos e hidróxidos de outros metais que possuam pro-
priedades alcalinas ou anfotéricas, tais como óxido
de zinco; e
- 10 iii) amoníaco, hidróxidos de amônio quaternário, aminas
alifáticas, alicíclicas ou aromáticas secundárias e
terciárias e bases de Mannich, por exemplo, dimetila-
mina, trimetilamina, trietilamina, dimetil-etilamina,
dietilenotriamina, trietilenotetramina e 2,4,6-tris-
-(dimetilaminometil)-fenol.

15 Convenientemente, as resinas de novolaca são
endurecidas por aquecimento com hexametileno-tetramina a tem-
peraturas superiores a 100°C. Por causa da moderna ênfase so-
bre a economia de energia, a aceleração do endurecimento tér-
mico e, mais importante, a possibilidade de provocação de ge-
lificação à temperatura ambiente, são propriedades importan-
tes dos materiais de acordo com a presente invenção.

20 A velocidade da reacção entre os compostos fe-
nólicos esterificados e a resina de novolaca fenólica em pre-
sença de uma base é afectada, inter alia, pela solubilidade
e funcionalidade da base e, quando a base é um material alca-
lino inorgânico, pela posição do catião na série electroquí-
mica. De acordo com o que a Requerente descobriu, a veloci-
dade de reacção entre a base e o composto fenólico que contém
metilol esterificado, quando a base é uma amina secundária,
é menor do que a velocidade quando a base é uma amina terciá-
ria a qual, por sua vez, é menor do que quando a base é um
30 óxido ou hidróxido de metal alcalino ou de metal alcalino-ter-
roso. A Requerente descobriu que um óxido ou um hidróxido de
metal alcalino ou de metal alcalino-terroso pode provocar uma
reacção rápida que se verifica entre o composto fenólico es-
terificado e a resina de novolaca fenólica à temperatura am-
35 biente. De acordo com a experiência da Requerente, o hidróxi-

Arquit. 129

do de sódio tende a originar uma reacção mais lenta do que o hidróxido de potássio e, em alguns casos, isso pode ser desejável.

Normalmente, a base é empregada numa quantidade que é quimicamente equivalente ao teor de grupos éster do composto fenólico esterificado. No entanto, para algumas aplicações, pode ser necessário ou desejável manter presente éster livre e, em outros casos, pode estar presente um excesso de base.

A proporção molar de fenol total: metal alcalino total (Na , K, Li) na composição de acordo com a presente invenção fica compreendida, tipicamente, dentro do intervalo de 1 : 0,3 a 1 : 1,4. A utilização de qualquer proporção maior tem como resultado uma reacção demasiadamente rápida, enquanto que proporções menores do que 0,3 mole de metal alcalino por mole de fenol origina a presença de éster que não reagiu e, por consequência, origina menores resistências mecânicas finais. Preferivelmente, a proporção molar do fenol total : hidróxido alcalino total na composição está compreendida dentro do intervalo de 1 : 0,5 a 1 : 1,1.

Como se mencionou acima, a presente invenção tem uma utilidade particular na produção de moldes e de machos de fundição. Para esta finalidade, uma maior proporção de material refractário granular, tal como areia de fundição é misturada com uma menor proporção de resina de novolaca fenólica e também do composto fenólico esterificado. A resina de novolaca fenólica e o composto fenólico esterificado reagem um com o outro na presença de uma base e de água e/ou de outro dissolvente polar para formar uma composição de resina fenólica endurecida que liga os grânulos do material refractário uns aos outros. Como se compreenderá facilmente, a quantidade de resina de novolaca fenólica necessária para adicionar ao material refractário granular depende de um certo número de factores que incluem o peso molecular da resina de novolaca, o teor de fenol livre da resina de novolaca, visto que maiores teores de fenol livre tendem a originar meno-



1 res resistências mecânicas; o tipo e a quantidade do composto
fenólico esterificado; o tipo e a quantidade de base; e a quan-
tidade de água ou o tipo e a quantidade de um outro dissolven-
te polar presente. Em geral, no entanto, espera-se utilizar
5 desde 0,1 a 10% em peso com base no peso do material refractá-
rio granular da resina de novolaca fenólica e, preferivelmen-
te, entre 0,5 e 5% em peso com base no peso do material re-
fractário granular. É possível utilizar, como material refractá-
rio granular, areia recuperada, caso em que a adição de uma
10 base, como se descreveu previamente na presente memória descri-
tiva, pode não ser necessária ou pode adicionar-se uma base
numa quantidade inferior à que seria necessária se o material
refractário granular não fosse em si próprio alcalino. Além
disso, o material refractário granular utilizado pode, ele
15 próprio, conter humidade, de tal forma que a necessidade de
água adicionada para provocar a reacção e o seu progresso se-
ja diminuída.

Como se mencionou anteriormente, as resinas de
novolaca fenólica são estáveis durante a armazenagem. Também
20 os compostos fenólicos esterificados que contêm um ou mais
grupos hidroxilo fenólicos esterificados, não possuem grupos
hidroxilo fenólicos livres e um ou mais grupos metilol ester-
ificados na posição orto e/ou na posição para em relação a um
grupo hidroxilo fenólico esterificado são estáveis durante a
25 armazenagem. Um tal composto fenólico esterificado pode ser
misturado com uma resina de novolaca fenólica para originar
uma mistura que é estável durante a armazenagem mas que sofre
uma reacção para originar uma composição de resina fenólica
endurecida quando é posta em contacto com uma base e água ou
30 outro dissolvente polar. Se se utiliza uma base anidra, tal
como óxido de cálcio anidro ou óxido de magnésio anidro, en-
tão, uma mistura que compreenda uma resina de novolaca anidra
um composto fenólico anidro completamente esterificado e uma
base anidra não sofre qualquer reacção substancial mas essa
35 reacção terá lugar quando for feita contactar com água. Este

1022/17.1089

1 contacto com água pode ser provocado pela utilização de ar hú-
mido ou de vapor de água. Compreender-se-á, portanto, que is-
so constitua a base de uma técnica de endurecimento com gás
ou com vapor para o endurecimento de composição de resina fe-
5 nólica. Assim, de acordo com uma outra forma de realização da
presente invenção, a invenção proporciona um sistema de dois
componentes para utilização na produção de uma composição de
resina fenólica que compreende, como primeiro componente, uma
mistura de uma resina de novolaca fenólica anidra e um compos-
10 to fenólico esterificado anidro que contém um ou mais grupos
hidroxilo fenólicos esterificados e um ou mais grupos metilol
esterificados posicionados na posição orto e/ou na posição
para em relação a um grupo hidroxilo fenólico esterificado e
que não contém grupos hidroxilo fenólicos livres e compreende
15 como segundo componente, uma base anidra, sofrendo o referido
primeiro componente e o segundo componente, quando misturados
conjuntamente um com o outro, reacção na presença de água. De
acordo com uma forma de realização especialmente preferida, o
primeiro componente compreende uma mistura de acetato de 2,4,
20 6,-tri-(acetoxi-metil)-fenol, como composto fenólico completa-
mente esterificado, uma resina de novolaca fenólica (por exem-
plo, 2,6-bis-(o-hidroxi-benzil)-fenol) e um dissolvente polar
que compreende uma mistura de etilenoglicol e de fenoxi-etanol.
Preferivelmente, o segundo componente compreende óxido de
25 cálcio anidro que é pré-misturado com a areia de fundição. Co-
mo se mencionou acima, a fim de provocar o endurecimento da
resina fenólica para esta ligar as partículas da areia de fun-
dição, a mistura anidra dos componentes, incluindo a areia,
pode ser submetida à acção de gases como água-vapor de água
30 e/ou vapor de água simples. O tratamento com gás faz-se, tipi-
camente, aspirando o vapor de água e/ou os gases com vapor de
água obtidos a partir de um gerador de vapor de água através
da misturas da areia, base, resina de novolaca e composto fe-
nólico esterificado já com a forma definitiva numa caixa de
35 machos por meio de vácuo. Ao contrário das outras técnicas de

22 JUL 1959

1 endurecimento com gás da técnica anterior utilizadas na fabri-
cação de moldes e machos de fundição, esta forma de realiza-
ção da presente invenção evita o uso de catalisadores gasosos
5 prejudiciais, inflamáveis e relativamente dispendiosos, para
efectuar o endurecimento do agente ligante da resina fenólica.

Além do composto fenólico esterificado, da resina
de novolaca fenólica, da base e do dissolvente, pode incorpo-
rar-se ainda na composição de moldação de fundição, com van-
10 tagem, outros materiais e substâncias que são convencional-
mente utilizadas para melhorar as propriedades e as caracte-
rísticas das composições de fabricação de moldes de fundi-
ção; por exemplo, pode adicionar-se um silano para aumentar
a resistência mecânica da ligação do agente ligante com a
15 areia (ou outro material refractário granular) (silanos esses
que são bem conhecidos na técnica) e/ou pode utilizar-se um
agente tensio-activo para melhorar a molhagem dos grãos de
areia (ou de outro material refractário) pelo agente ligante.

Dependendo da escolha dos componentes utilizados
20 na presente invenção, é possível conseguir algumas ou todas
as seguintes vantagens em comparação com os sistemas de re-
sole/éster convencionais :

- A. obtêm-se resistências mecânicas muito elevadas;
- 25 B. pode eliminar-se virtualmente a libertação de al-
deído fórmico durante o endurecimento, quando não
se encontram presentes grupos metilol no estado li-
vre;
- C. a utilização de uma novolaca com um baixo teor de
30 fenol livre também reduz os problemas devidos à
libertação de fenol e à sua lexiviação;
- D. usando compostos fenólicos completamente esterifi-
cados, obtêm-se componentes estáveis durante a ar-
mazenagem;
- 35 E. possibilidade de controlar os tempos de endureci-

22.11.1979

1 mento, as proporções de duração em bancada/tempo de
utilização, o grau de termoplasticidade do produto;
F. ausência de subprodutos de álcool livre por saponi-
ficação do éster, visto que este faz parte da resi-
5 na reticulada.

As composições de acordo com a presente inven-
ção podem ter outras utilizações, tais como a produção de es-
pumas fenólica e os sistemas de argamassa para fixação de pa-
rafusos em rochas em aplicações da indústria mineira.

10
EXPERIMENTAL

1. PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS
 CONTENDO GRUPOS METIOL

15
Produto Número 1.1 - Saligenina

Saligenina (ortometilol-fenol, 2-(hidroximetil)-fenol)

20 Este produto foi utilizado tal como foi adqui-
rido na firma Aldrich Chemical Company.

Produto Número 1.2 - Resole fenol-formaldeído

(Proporção molar F : p = 1,6 : 1; sólidos = 70%)

25 Carregaram-se para um vaso de reacção fenol
(1 mole) e formalina a 50% (0,6 mole) e conservou-se a tempe-
ratura inferior a 40°C, enquanto se adicionou hidróxido de so-
dio (0,004 mole). Depois, fez-se subir a temperatura até
30 80°C. Manteve-se a esta temperatura enquanto se adicionou le-
tamente uma segunda carga de formalina a 50% (1,0 mole), du-
rante trinta minutos e manteve-se a temperatura igual a 80°C
durante mais quinze minutos. Em seguida, desceu-se a tempera-
tura para 70°C à qual se manteve durante trinta minutos.

35 Ajustou-se o pH com solução de ácido p-tolueno-sulfônico de

22 JUL 1989

1 maneira a ser igual a $4,0 \pm 0,2$ e eliminaram-se os produtos
voláteis por destilação sob vácuo a 70°C , até se obter uma
viscosidade de 80 centistokes a 25°C . Arrefeceu-se a resina
a 60°C , ajustou-se o pH a $6,2 \pm 0,2$ com hidróxido de sódio,
5 adicionou-se 0,027 mole de ureia e concentrou-se o produto
ainda mais, até uma viscosidade final de 500 cP a 25°C , arrefeceu-se e descarregou-se.

Produto Número 1.3 - Resole fenol-formaldeído

10 (Proporção molar F : P = 2,5 : 1; Sólidos = 77%)

Num vaso de reacção, introduziu-se fenol (1 mole)
e formaldeído a 50% (0,6 mole) e manteve-se a uma temperatura inferior a 40°C enquanto se adicionou óxido de magnésio
15 (0,03 mole) e se dispersou bem. Em seguida, fez-se subir a temperatura para 70°C durante trinta minutos e manteve-se a esta temperatura enquanto se adicionou lentamente uma segunda carga de formaldeído a 60% (1,9 moles) durante uma hora e depois manteve-se durante mais trinta minutos. Em seguida,
20 baixou-se a temperatura para 55°C e começou-se a destilação em vácuo até se obter uma viscosidade igual a 85 cSt a 25°C ; depois, subiu-se de novo a temperatura até 80°C e manteve-se durante uma hora; arrefeceu-se em seguida a resina até 65°C e manteve-se até a diluição com água (resina : água, em volume) atingir 1 : 4 a 25°C . Arrefeceu-se então o produto até
25 à temperatura ambiente e descarregou-se.

Produto Número 1.4 - Resole de fenol-formaldeído

(Proporção molar F : P = 2,0 : 1; sólidos = 65%)

30 Carregaram-se para um vaso de reacção fenol (1,0 mole) e solução de formaldeído a 50% (0,6 mole) e manteve-se a temperatura igual a 44°C enquanto se adicionou hidróxido de sódio a 50% (0,04 mole). Em seguida, aqueceu-se a mistura a 80°C e adicionou-se lentamente uma segunda carga de solução de formaldeído a 50% (1,4 moles), durante um intervalo
35

022 072 1039

1 de tempo de vinte e cinco minutos. Manteve-se a mistura a 80°C até a viscosidade ter atingido 550 cP (cerca de seis horas). O produto foi finalmente arrefecido até à temperatura ambiente e descarregado.

5 Produto Número 1.5 - Resole de fenol-formaldeído

(Proporção molar F : P = 1,81 : 1; sólidos = 60,5%)

10 Carregou-se um rector com 1.061,9 gramas (11,30 moles) de fenol e 95,55 gramas (0,768 mole) de uma solução aquosa a 45% de hidróxido de potássio. Aqueceu-se esta mistura a 60°C, depois adicionaram-se 1.225,7 gramas (20,43 moles) de formaldeído aquoso a 50%, quente, durante trinta minutos, enquanto a temperatura da mistura reaccional subiu para 105°C. Deixou-se depois arrefecer a mistura reac-

15 cional e manteve-se a 75 - 80°C até se ter atingido uma viscosidade de Gardner (a 25°C) igual a T-U (aproximadamente 600 centistokes).

20 Depois arrefeceu-se rapidamente a solução de resina até à temperatura ambiente. O rendimento da solução de resina foi de 2,263 gramas. O teor de água, determinado pelo método de Karl Fisher, era de 32,1%. O teor de fenol livre era de 2,3%. O teor de sólidos, determinado por secagem em estufa a 135°C, era de 60,5%. O produto era um resole preparado a partir de uma mistura reaccional tendo uma propor-

25 ção molar de potássio : fenol (K : P) igual a 0,068 : 1.

Produto Número 1.6 - Resole de fenol-formaldeído

(Proporção molar F : P = 2,0 : 1; sólidos 54%)

30 Num vaso de reacção carregou-se fenol (1 mole), KOH (0,019 mole) e trietilamina (0,07 mole) e ajustou-se a temperatura a 50 - 55°C. Adicionou-se lentamente formaldeído (3,0 moles) durante um intervalo de noventa minutos, mantendo-se a temperatura compreendida entre 60 e 65°C.

35 Manteve-se a mistura a esta temperatura durante mais algum

W. L. L. 12-1959

1 tempo, até o teor de formaldeído livre (metido pelo método do
cloridrato de hidroxilamina) ter descido para um valor infe-
rior a 9%. Arrefeceu-se o produto e descarregou-se, adicionou
-se água até se obter uma viscosidade de 30 cP a 25°C (visco
5 sîmetro Brookfield). O teor de sólidos era igual a 54%.

2. PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS

CONTENDO GRUPOS METILOL ESTERIFICADOS

10 Produto Número 2.1 - Monoacetato de saligenina

Misturou-se anidrido acético (59 gramas; 0,58 mole) com piridina (50 gramas) e adicionou-se lentamente, com
agitação e sob arrefecimento, o produto Número 1.1 (72 gramas
15 0,58 mole), de maneira a evitar que a temperatura ultrapassasse
se 50°C. Deixou-se repousar a mistura reaccional durante a
noite à temperatura ambiente e, em seguida, despejou-se num
grande excesso de água fria. Adicionou-se éter dietílico e
extraíu-se o produto da reacção, depois lavou-se com água, em
20 seguida com ácido clorídrico a 1% e em seguida novamente com
água. Secou-se a fase orgânica e eliminou-se o éter sob vá-
cuo, obtendo-se um óleo amarelo pálido.

Produto Número 2.2 - Metacrilato de saligenina

25 Dissolveu-se o produto Número 1.1 (13,5 gramas;
0,11 mole) em piridina (8,6 gramas) e diclorometano (200 ml).
Adicionou-se lentamente com agitação cloreto de metacrilóilo
(11,4 gramas; 0,11 mole) e diclorometano (50 ml), enquanto a
30 temperatura era mantida inferior a 40°C. Deixou-se repousar
a mistura reaccional durante mais uma hora e, em seguida,
aqueceu-se a refluxo durante vinte minutos. Arrefeceu-se o
produto, lavou-se com água, com ácido diluído e novamente com
água, secou-se sobre sulfato de sódio anidro e evaporou-se
35 sob vácuo para eliminar o dissolvente.

Ed. 1009

1 Produto Número 2.3 - Produto 1.2 formilato

Misturaram-se lentamente ácido fórmico (46 gramas) e anidrido acético (102 gramas) enquanto se manteve a temperatura inferior a 45°C. Deixou-se repousar a mistura reaccional durante uma hora a 45°C e depois adicionou-se cuidadosamente a uma mistura constituída por Produto Número 1.2 (100 gramas) e piridina (7,9 gramas), num vaso mergulhado num banho de água/gelo, para conservar a temperatura inferior a 20°C. Deixou-se então repousar a mistura reaccional durante a noite à temperatura ambiente. Em seguida, adicionou-se acetato de etilo à mistura reaccional e extraíu-se o produto. Lavou-se o extracto por diversas vezes com água, depois com ácido diluído e, finalmente, de novo com água e secou-se a fase orgânica, filtrou-se e evaporou-se até à secura. Obteve-se um líquido viscoso de cor de palha (formiato do Produto Número 1.2).

20 Produto Número 2.4 - Produto Número 1.3 parcialmente acetilado

Misturaram-se o Produto Número 1.3 (50 gramas) e piridina (75 gramas) e adicionou-se cuidadosamente anidrido acético (25 gramas), com agitação, mantendo-se a temperatura inferior a 40°C. Deixou-se a mistura reaccional em repouso durante a noite e, em seguida, despejou-se num grande excesso de água com gelo. Adicionou-se acetato de etilo e extraíu-se o produto, lavou-se com água por diversas vezes, em seguida com ácido diluído e, finalmente, de novo com água. Secou-se a fase orgânica e eliminou-se o dissolvente sob vácuo.

30 Produto Número 2.5 - Produto Número 1.3 fortemente acetilado

Repetiu-se a maneira de proceder que se descreveu para a preparação do Produto Número 2.4 mas usando Produto Número 1.3 (50 gramas), piridina (75 gramas) e anidrido

61.731.1239/

1 acético (50 gramas).

Produto Número 2.6 - Produto Número 1.3 acetilado

5 (usando ceteno)

Dissolveu-se o Produto Número 1.3 (resole fenol-formaldeído com a proporção molar F : P igual a 2,5 : 1) (400 gramas) em acetona (100 ml) e agitou-se continuamente enquanto se fez passar ceteno, libertado in situ, com uma lâmpada de ceteno, durante seis horas a 0,5 mole por hora. Extraíu-se o produto com acetato de etilo, lavou-se com água por diversas vezes, em seguida com ácido diluído e, finalmente, novamente com água. Secou-se a fase orgânica e eliminou-se o dissolvente em vácuo. Obteve-se um índice de saponificação igual a $6,3 \times 10^{-3}$ mole por grama.

Produto Número 2.7 - Produto Número 1.3 formilado

Seguiu-se a maneira de proceder que se descreveu para a preparação do Produto Número 2.3, com a diferença de se ter usado o Produto Número 1.3 (200 gramas) em vez de Produto Número 1.2.

Produto Número 2.8 - Produto Número 1.4 acetilado

25 (usando ceteno)

Dissolveu-se Produto 1.4 (90 gramas) em acetona (100 ml) e agitou-se continuamente enquanto se fez passar ceteno (libertado in situ usando uma lâmpada de ceteno) durante duas horas com um caudal de 0,5 mole por hora. Extraíu-se o produto com acetato de etilo, lavou-se com água por várias vezes, em seguida, lavou-se com ácido diluído e depois lavou-se novamente com água. Em seguida secou-se a fase orgânica e eliminou-se o dissolvente em vácuo.

35

22-07-1929

1 Produto Número 2.9 - Salicilato de saligenina

5 Adicionou-se gota a gota cloreto de tionilo (1 mole) em diclorometano (400 ml), com agitação constante, a uma dispersão de salicilato de sódio (1 mole) em diclorome-
tano (800 ml). Agitou-se a mistura durante mais uma hora, de-
pois deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente, tendo o
cuidado de evitar a absorção de humidade atmosférica. Em se-
guida, adicionou-se gota a gota esta solução, com vigorosa
10 agitação, a uma solução de Produto Número 1.1 (1 mole) e pi-
ridina (2 moles) em diclorometano (1200 ml). Depois de se
ter completado a adição, aqueceu-se a mistura a 40°C, mante-
ve-se a esta temperatura durante dez minutos e depois deixou-
-se arrefecer. Em seguida, lavou-se a mistura reaccional por
15 várias vezes com água e ácido diluído até desaparecerem os
vestígios de piridina. Em seguida, secou-se a fase orgânica
sobre sulfato de sódio anidro, filtrou-se e eliminou-se o
dissolvente por arrastamento de vapor para se obter salicila-
to de saligenina com o rendimento de 60%.

20 Produto Número 2.10 - Diacetato de saligenina

Misturou-se anidrido acético (82,3 gramas; 0,806 mole) com piridina (130 gramas) e adicionou-se lenta-
mente Produto Número 1.1 (50 gramas; 0,403 mole), com agita-
25 ção e arrefecimento, para evitar que a temperatura excedesse
50°C. Deixou-se repousar a mistura reaccional durante a noi-
te à temperatura ambiente e, em seguida, despejou-se num
grande excesso de água fria. Adicionou-se éter dietílico e
extraíu-se o produto da reacção, lavou-se com água, depois
30 lavou-se com ácido clorídrico a 1% e, em seguida, lavou-se
novamente com água. Secou-se a fase orgânica e eliminou-se
o éter sob vácuo, originando um óleo amarelo pálido.

Produto Número 2.11 - Diacetato de 2,6-dimetilol-p-cresol

35 Preparou-se o diacetato de 2,6-dimetilol-p-cresol

23/12/89

sol (DMPC) fazendo reagir 3,4 gramas de dimetilol-cresol com 4,8 gramas de anidrido acético na presença de 7,8 gramas de tetra-hidrofurano.

Depois de sessenta e seis horas à temperatura ambiente, diluiu-se a solução reaccional com 5 gramas de dicloreto de metileno e lavou-se por várias vezes com 15 ml de água fria. Secou-se a fase orgânica com cerca de 10 gramas com 2 gramas de sulfato de sódio anidro.

Produto Número 2.12 - Diaceto-acetato de 2,6-dimetilol-papa-
-cresol (DMPC)

(usando diceteno)

Carregou-se um vaso de reacção com 3,4 gramas (0,02 mole) de DMPC em 5 gramas de tetra-hidrofurano e 0,1 grama de acetato de sódio anidro. Depois de estes ingredientes terem sido carregados para dentro do rector, adicionaram-se 3,4 gramas (0,04 mole) de diceteno. Agitou-se esta mistura à temperatura ambiente, com aquecimento em banho-maria, para conservá-la a 25 - 35°C durante cerca de quatro horas. Ao fim deste tempo, a mistura reaccional era essencialmente homogênea. O produto resultante era o éster de di-(aceto-acetato) de DMPC.

Produto Número 2.13 - Formiato de saligenina

Preparou-se o formiato de saligenina por meio da reacção de saligenina com formiato de metilo. Assim, carregaram-se num vaso de reacção 5,0 gramas de saligenina e 20 gramas de formiato de metilo, juntamente com 0,1 grama de imidazol, sendo o vaso de reacção equipado com barra agitada. Deixou-se repousar a mistura reaccional à temperatura ambiente durante dois dias.

Aplicou-se então um vácuo suave à mistura reaccional, à temperatura ambiente, enquanto a mistura era agitada usando uma barra de agitação, para vaporizar os componen-

022117 1989

1 tes voláteis. O rendimento do produto não volátil foi de 6,3
gramas, que corresponde a um aumento de peso de 1,3 gramas
em comparação com o aumento possível teórico de 2,5 gramas.
O formiato de metileno recuperado foi reciclado para o balão
5 e deixou-se repousar o conteúdo do balão durante três dias à
temperatura ambiente. As matérias voláteis foram então arras-
tadas por vapor até que o peso do balão se mantivesse constan-
te. O rendimento de produto sólido húmido não volátil foi de
6,8 gramas, com um aumento total de 1,8 gramas. Admitindo
10 que não houve reacções secundárias, este peso representa apro-
ximadamente 70% de conversão.

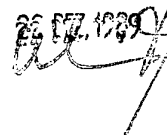
Depois do tratamento de uma amostra com 20% de so-
da cáustica em N,N-dimetil-acetamida, a amostra de produto
tornou-se heterogénea e, eventualmente, separou-se em duas
15 camadas. A fase superior era de cor âmbar ligeira e tinha cer-
ca do dobro de volume da camada inferior. A camada inferior
era quase incolor. A camada superior tinha uma consistência
semelhante à do molho de panquecas média.

20 Produto Número 2.14 - Tetracetato de trimetilol-fenol (aceta-
to de 2,4,6-tris-(acetiloxi-metil -fenol)

Carregou-se anidrido acético (65,81 quilogramas)
para dentro de um vaso de aço inoxidável, aquecido com vapor
25 de água, equipado com refluxo e condensador de destilação e,
sob vácuo, aqueceu-se a 90 - 95°C.

Adicionou-se lentamente ao anidrido acético 2,4,6-
-tris-(dimetilamino-metil)-fenol (34,19 quilogramas), enquan-
to se mantinha a temperatura superior a 90°C mas inferior a
30 100°C. Manteve-se depois a mistura reaccional a 90 - 100°C
durante duas horas. Uma amostra retirada ao fim deste tempo
tinha um valor de índice de refração igual a 1,4500.

Aplicou-se vácuo e destilou-se o produto sob vácuo
completo e aquecimento, até a temperatura ter atingido 135°C.
35 O valor do índice de refração de uma amostra retirada neste
momento era igual a 1,502. O tetracetato de trimetilol-fenol

26.07.1989


1 (TMPTA) assim obtido era substancialmente isento de dimetil-
-acetamida que se obtém como subproduto e arrefeceu-se até
50°C e descarregou-se.

5 Rendimento : 43,5%.

Produto Número 2.15 - Produto Número 1.6 acetilado

10 Dissolveu-se Produto Número 1.6 (100 gramas) em
acetona (150 ml) e agitou-se continuamente, enquanto se fez
passar ceteno (libertado in situ usando uma lâmpada de ceteno
durante quatro horas, com um caudal de 0,5 mole por hora. Ex-
traíu-se o produto com dicloreto de metileno, lavou-se com
15 água por várias vezes, depois lavou-se com ácido diluído e,
em seguida lavou-se novamente com água. Secou-se então a fase
orgânica e eliminou-se o dissolvente sob vácuo.

3. PREPARAÇÃO DE RESINAS DE NOVOLACA FENÓLICAS

20 3.1 Resina de Novolaca A

25 Fenol a 100%	94,000 gramas	1 mole
Formalina a 50%	35,992 gramas	0,6 mole
Ácido salicílico	2,127 gramas	
Ácido sulfúrico de den-		
25 sidade 1,84	0,304 grama	
Amônia de densidade 0,88	0,447 grama.	

30 Carregou-se 1 mole de fenol para um balão, do-
tado de dispositivo de condensação e de refluxo de vácuo e
aqueceu-se a 80°C. Adicionou-se o ácido sulfúrico e o ácido
salicílico e agitou-se até se dissolver e depois aqueceu-se
a 100°C. Adicionou-se 0,6 mole de formalina a 50%, durante
uma hora e meia. Continuou-se o aquecimento a refluxo durante
uma hora e meia. Adicionou-se amônia de densidade 0,88 e des-
35 tilou-se a água sob pressão atmosférica, até a temperatura

12.12.1989

1 subir 150 - 155°C. Fez-se passar vapor de água através da re-
sina para eliminar o fenol livre. Mediu-se a viscosidade a
intervalos de tempo constantes depois de se eliminar toda a
5 água residual por destilação em vácuo até 150 - 155°C, sob
26 - 27 polegadas de mercúrio. Continuou-se a destilação com
arrastamento de vapor até a viscosidade ter subido para 10 -
13 poise a 125°C usando ul cone de 40 poise a 125°C e um vis-
cosímetro de massa fundida ICI (vendido pela firma Research
Equipment, Ltd.).

10 A resina A tinha um peso molecular médio interméd-
dio (≈ 850), tinha um teor de fenol livre baixo e não era
predominantemente substituída na posição orto nem na posição
para.

15 3.2 Resina de Novolaca B

Fenol a 100%	94,000 gramas	1 mole
Ácido oxálico	2,210 gramas	
Formalina a 50%	29,999 gramas	0,5 mole
Solução de NaOH a 32%	1,028 gramas.	

25 Empregou-se a mesma maneira de proceder que se
utilizou para a resina A acima descrita, com a diferença de
o catalisador utilizado ter sido ácido oxálico e a lúxivia
alcalina de neutralização ter sido solução de soda cáustica
a 32%. O fenol livre foi eliminado até um nível $< 2,2\%$ e a
viscosidade da massa fundida foi 3,0 - 6,0 poise a 125°C usan-
do o cone de 40 poise.

30 3.3 Resina de Novolaca C

Fenol	94,00 gramas	1,0 mole
Ácido oxálico	1,41 gramas	
Formalina a 50%	49,21 gramas	0,82 mole

35 O método de preparação foi o mesmo que se descre-

12/11/77
12/11/77

1 veu para a resina A no Exemplo 1, com a diferença de se ter
usado ácido oxálico como catalisador. O aquecimento a refluxo
prolongou-se até duas horas, não se aplicou vapor de água pa-
ra destilação por arrastamento com vapor e a viscosidade da
5 massa fundida foi de 40 - 60 poise a 150°C, usando um cone de
100 poise.

EXEMPLOS DA INVENÇÃO

10 Exemplo 1

Reacção de resina de novolaca fenólica A com tetra-acetato de
trimetilol-fenol

15 Preparou-se uma solução em KOH aquosa de resina
A de modo a ter uma teor de sólidos igual a 70% e se obter
uma proporção molar de K : Ac igual a 1 : 1 quando se adicio
nou 30% de tetra-acetato de trimetilol-fenol (TMPTA) como
agente de endurecimento.

20 Os estudos do tempo de gelificação e a determi-
nação da dureza Shore D mostraram que a adição de 30% de
TMPTA à resina de novolaca alcalina (70% de sólidos) provo-
cou a gelificação ao fim de cerca de noventa segundos com uma
dureza Shore D resultante ao fim de vinte e quatro horas igual
25 a 65. Verificou-se que o material gelificado era muito frá-
gil. Adicionou-se etilenoglicol (10% em peso com base no peso
da solução de novolaca alcalina) à novolaca alcalina para di-
minuir a fragilidade.

30 Os primeiros machos de areia produzidos usando
uma adição de 1,66% de novolaca a areia com 30% de TMPTA em
relação à novolaca, originou uma resistência do macho de areia
igual a 2820 KN m⁻². Uma outra adição de etilenoglicol à mis-
tura de éster/areia (cerca de 10% em relação à adição de no-
volaca) aumentou este valor para 4385 KN m⁻² ao fim de vinte
35 e quatro horas.

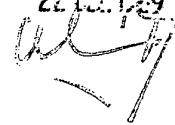
22 FEB 1989

Exemplo 2

1. Preparação de solução de resina de novolaca alcali-
na

Trituraram-se 500 gramas de resina de novolaca fenólica A e adicionaram-se a 100 gramas de etileno-glicol num copo de precipitação de vidro pyrex de um litro. Fundiu-se a novolaca usando uma placa de aquecimento eléctrico a 100°C. Em seguida, arrefeceu-se a solução de novolaca até 60 - 70°C, depois do que se adicionaram 500 gramas de hidróxido de potássio a 40% (3,6 moles de hidróxido). Arrefeceu-se então a novolaca alcalina até à temperatura ambiente e desceu-se a sua viscosidade por adição de água até se obter um valor compreendido entre 5 e 10 poise. Adicionou-se um agente tensioactivo (1% de texapon) e silano (0,4% de Ameo).

2. Usando uma solução de resina de novolaca alcalina como se descreveu na alínea 1 acima (tendo um teor de sólidos de 62% em peso) e TMPTA como composto fenólico esterificado, preparou-se um certo número de machos de areia, a fim de estudar o efeito de aumento do nível de agente ligante (com base no peso de areia) sobre a resistência mecânica do macho de areia. Os resultados obtidos estão indicados na Tabela 1 seguinte.

22 JUL 1989
TABELA 1

Peso de solu- ção de novolaca	Peso de TMPTA	%de solu- ção de no- volaca em relação à areia	P:F:K:Ac	Resistên- cia mecâ- nica dos machos ao fim de 24 horas (KN m ⁻²)
----------------------------------	------------------	--	----------	--

(Exemplo 2.1)

4,5 g	3,0 g	0,75	1:1,5:0,56:1,36	1695
6,0 g	4,0 g	1,0	1:1,5:0,56:1,36	2770
7,5 g	5,0 g	1,25	1:1,5:0,56:1,36	3530
9,0 g	6,0 g	1,5	1:1,5:0,56:1,36	4475

Exemplo 3

Usando soluções de resina de novolaca alcalina (te-
or de sólidos igual a 62% em peso), preparadas como se des-
creveu no Exemplo 2 acima e TMPTA, levou-se a cabo o estudo
do efeito do aumento do nível de TMPTA utilizado sobre a re-
sistência mecânica dos machos de areia. Os resultados óbti-
dos estão reunidos na Tabela 2 seguinte.

25/11/89

TABELA 2

Peso de solu- ção de novola ca	Peso de TMPTA (%)	P:F:K:Ac	Resistência mecâni- ca dos machos ao fim de 24 horas (KN m ⁻²)
--------------------------------------	----------------------	----------	---

(Exemplo 2.1)

10 g	2 g (20)	1:1,02:0,72:0,53	1745
10 g	3 g (30)	1:1,14:0,68:0,74	4270
10 g	4 g (40)	1:1,26:0,64:0,94	4985
10 g	6 g (60)	1:1,46:0,58:1,26	5175

É evidente, a partir da Tabela 2 acima, que o ní-
vel de adição de éster, idealmente fica compreendido entre
40 e 60% para a solução da resina de novolaca alcalina empre-
gada. A 25 - 30% de adição, a proporção molar de K/Ac é apro-
ximadamente igual a 1, que teoricamente não deve originar
éster que não reagiu. No entanto, verificou-se que as resis-
tências mecânicas continuam a aumentar quando se adiciona
éster em excesso.

Evidentemente, a proporção de K/Ac não é o factor
predominante que determina a resistência mecânica dos machos
de areia do sistema.

Exemplo 4

A solução de resina de novolaca alcalina A usa-
da nos Exemplos 2 e 3 tinha um teor de sólidos aproximadamen-
te igual a 62%. Para estudar o efeito do teor de sólidos da
solução de novolaca sobre a resistência mecânica dos machos

22.07.1989


de areia, diluiu-se a solução de novolaca em várias proporções e manteve-se constante o nível de éster de resole adicionado e igual a 30%. Os resultados obtidos estão indicados na Tabela 3 seguinte.

TABELA 3

Solução de novolaca (peso)	H ₂ O	TMPTA (peso)	Teor de sólidos na solução de novolaca (%)	Resistência mecânica dos machos ao fim de 24 horas (KN m ⁻²)
10 g	--	3 g	62,7	4805
9,5 g	0,5 g	3 g	58,9	4950
9,0 g	1,0 g	3 g	56,5	4225
8,5 g	1,5 g	3 g	53,3	4440
8,0 g	2,0 g	3 g	50,2	4150

Como mostra a Tabela 3, a redução da quantidade de solução de novolaca adicionada à areia desde 10 gramas (1,67%) até 8,0 gramas (1,33%) é equivalente a reduzir os sólidos de 62% para 50%. A diminuição da resistência mecânica ao fim de vinte e quatro horas é igual a cerca de 14%, descendo de 4805 para 4150 KN m⁻². Isto indica que o teor de sólidos dentro do intervalo estudado pode permitir atingir resistências mecânicas adequadas para aplicações em fundição.

Exemplo 5

As novolacas comercialmente disponíveis vão des-

22 JUL 1989

1 de bisfenol F, que tem dois anéis fenólicos, até um número de
novolacas de elevado peso molecular, até à ordem de grandeza
de vinte anéis na molécula. O valor do peso é determinado pe-
la relação F/P, enquanto o carácter estrutural, isto é, a li-
5 gação na posição orto ou na posição para, é determinado pelo
catalisador utilizado nas preparações. A viscosidade da massa
fundida da solução de novolaca fornece algumas indicações so-
bre o valor do peso molecular. Para ensaiar se os diferentes
tipos de novolaca eram apropriados, efectuou-se uma escolha
10 que cobria, substancialmente, a gama acima mencionada. Os por-
menores de preparação das resinas de novolaca fenólicas A, B
e C utilizadas neste Exemplo são descritos anteriormente na
"Secção Experimental".

15 As soluções de novolaca alcalina utilizadas nes-
te Exemplo prepararam-se procedendo de acordo com o método
descrito acima no Exemplo 2.1. e as suas reactividades foram
determinadas medindo o tempo de gelificação usando TMPTA co-
mo composto fenólico esterificado. Os resultados encontram-se
reunidos na Tabela 4 seguinte.

Mod. 71-10000 ex. - 89/07

20

25

30

35

12.2.1959

TABELA 4

Base da novolaca	Bisfenol F	Resina B	Resina A	Resina C
No. de anéis de fenol	2	5	8	20-25
Carácter estrutural	Para	Para	Orto/Para	Para
Fenol livre (%)	0,6	2,0	<2,0	5,0
Viscosidade (poise)	5	10,7	8,5	7,0
Sólidos (%)	56,7	60,2	62,7	53,0
Tempo de gelificação (min)	10 min (40% TMPTA)	3 min 15 seg (40%)	2 min 10 seg (40%)	1 min (40%)

Dos resultados indicados na Tabela 4, conclui-se que o tempo de gelificação diminui quando o tamanho da molécula da resina de novolaca aumenta.

Exemplo 6

Usando a solução de resina de novolaca alcalina preparada como se descreveu no Exemplo 2 acima descrito (1,67% em peso de solução de novolaca em relação à areia), levou-se a cabo um estudo do efeito sobre os tempos de gelificação e das resistências mecânicas dos machos de areia resultantes de se utilizar um número de diferentes compostos fenólicos esterificados. Os resultados deste estudo estão reu-

1 nidos na Tabela 5 seguinte.

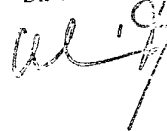
Os ésteres utilizados neste Exemplo foram TMPTA, triacetato de 2,6-dimetilol-p-cresol, diacetato de 2,6-dimetilol-fenol, hexa-acetato de 2,2',6,6'-tetrametilol-bisfenol A e os acetatos de resina de resole, Produto Número 2.5 e Produto Número 2.15. Os pormenores de preparação destes acetatos de resole são descritos na "Secção Experimental" previamente referida.

10 TABELA 5

15	Éster	F/P	Ac/P	% de adição	Tempo de gelificação	Resistência me- cânica dos ma- chos de areia ao fim de 24 horas (KN m ⁻²)
20	TMPTA	3	4	40	2 min 10 seg	5405
	Triaceta- to de di- metilol- -p-cresol	2	3	40	7 min 15 segs	2530
25	Triacetato de dimeti- lol-fenol	2	3	40	5 min 45 segs	2770
	Hexacetato de tetra- metilol- bisfenol A	2	3	40	15 min 15 segs	550
30	Resina Produto No. 2.5	2.5	2.5-3	30	7 min/15 segs	1190
	Resina Produto No. 2.15	2.1*	3	40	5 min 30 segs	1740

* Toma-se em consideração a proporção molar efectiva quando existe formaldeído que não reagiu.

22 DEZ. 1989



1 A Tabela acima mostra que os ésteres de resole
(Produtos Números 2.5 e 2.15) utilizados não produzem machos
de areia com a resistência mecânica dos sistemas de TMPTA co
mo endurecedor. Todos os ésteres têm menores proporções de
5 F/P e de Ac/P do que TMPTA que tem um máximo de grupos meti-
lol e, portanto, de acetato que é possível num éster de resole.

Os tempos de gelificação de todos os ésteres e re
sinas de novolaca alcalinas são maiores do que os que se
10 aconselham usando TMPTA, o que pode significar que a resis-
tência mecânica máxima dos machos é maior do que a que se
atinge ao fim de vinte e quatro horas. Os tempos de gelifi-
cação maiores também permitem que estes ésteres sejam utili-
zados com novolacas de maiores pesos moleculares que podem
15 gelificar demasiadamente depressa com TMPTA em aplicações em
fundição. Este efeito foi o assunto de um outro estudo, cu-
jos resultados se encontram reunidos na Tabela 6 seguinte.

Mod. 71-10000 ex. - 89/07

21.11.1929
[Handwritten signature]

TABELA 6

1	TABELA 6			
	Solução de novolaca			1,67% em relação à areia
5	Ester de resole 40% de adição	Novolaca C (solução a 53%)	Novolaca A (solução a 62,7%)	Novolaca B (solução a 60,2%)
10	Resistência mecânica dos machos ao fim de 24 horas KN m ⁻²			(Tempo de gelificação)
15	Resina (Produto No. 2.15)	4590 (2 min 10 seg)	1740 (5 min 30 seg)	1000 (31 min)
	Dimetilol	3750	2530	--
	p-cresol triacetato	(3 min 20 seg)	(7 min 15 seg)	
20	Resina (Produto No. 2.5)	2880 (3 min 45 seg)	1305 (7 min 15 seg)	1580 (9 min 15 seg)
25	TMPTA		5405 (2 min/10 seg)	4875 (3 min 15 seg)

A proporção ótima de novolaca para resole esterificado é obtida entrando em linha de conta com o número de posições reactivas livres na novolaca e dos grupos metilol esterificados no resole.

Os resultados da Tabela 6 acima mostram claramente que, quanto maior for o peso molecular da resina de no

26 JUL 1969

1 volaca, mais curto é o tempo de gelificação e, portanto, a du-
ração trabalhável de uma mistura de areia de fundição. No en-
tanto, a resistência mecânica dos machos de areia produzidos
aumenta quando o peso molecular da novolaca aumenta. Por exem-
5 plo, a resina de resole, Produto Número 2.15, origina um ma-
cho com uma fraca resistência mecânica (1740 KN m^{-2}) ao fim
de vinte e quatro horas com novolaca A (peso molecular médio),
mas quando é usado com novolaca C (peso molecular elevado), a
resistência mecânica do macho aumenta para 4590 KN m^{-2} . Este
10 facto é significativo visto que permite algum grau de liberdade
de no tipo de novolaca e de éster que podem ser empregados,
permitindo que o sistema se adapte às diferentes aplicações.

Exemplo 7

15 Não obstante as muito elevadas resistências mecâni-
cas obtidas com as novolacas à base de potássio, os tempos de
gelificação rápidos e a duração em bancada dos sistemas de no-
volaca alcalina/TMPTA necessitam que outros produtos alcali-
20 nos diferentes de hidróxido de potássio sejam ensaiados para
comparação. Como a basicidade dos metais alcalinos diminui pe-
la ordem $\text{K} > \text{Na} > \text{Li}$, a utilização do sódio e do lítio deve ter
como resultado uma redução da reactividade da TMPTA e, portan-
to, um aumento do tempo de gelificação e da duração em banca-
25 da. No estudo, incluiu-se óxido de cálcio que, muito embora
tenha uma solubilidade muito pequena em soluções aquosas, é
suficientemente solúvel na presença de novolaca ligeiramente
acídica para permitir que se faça a preparação de um material
aproximadamente equivalente.

30 Preparam-se as várias soluções alcalinas de resina
de novolaca fenólica A utilizadas neste Exemplo de uma mane-
ira semelhante à que se descreveu no Exemplo 2, muito embora
os níveis de sódio utilizados fossem individualmente ajusta-
dos por razões de viscosidade. Os tempos de gelificação e as
35 resistências mecânicas dos machos conseguidas estão indicados
na Tabela 7.


 26 JUL 1989

35 30 25 20 15 10 5 1

TABELA 7

Novolaca alcalina	Sólidos	Mole de OH/100g	Tempo de gelificação	Resistência mecânica dos machos-2 (K Nm)
Solução	%		(1 hora) (24 horas)	
K+	57,3	0,308	2 min 15 seg (40% de TMPTA)	5680
Na+	54,0	0,288	4 min 20 seg (40%)	5325
Li+	56,0	0,307	4 min 45 seg (40%)	5195
Ca++	42,0	0,182	15min 0 seg (30%)	2220

* 1,67% de solução de novolaca em relação à areia.

22 FEB 1969
al

1 Esta Tabela mostra que os hidróxidos alcalinos
menos reactivos aumentam os tempos de gelificação e evitam o
aumento rápido da resistência mecânica que se observa no caso
de KOH. As resistências mecânicas ao fim de vinte e quatro
5 horas, no entanto, no caso do Li⁺ e Na⁺ são superiores a 5000
KN m⁻², o que indica que as soluções de novolaca que contêm
hidróxidos de lítio e de sódio são eminentemente apropriadas
para utilização em fundição.

10 Exemplo 8

Realizaram-se estudos sobre o efeito dos vários
dissolventes sobre as resistências mecânicas dos machos de
areia usando o sistema de novolaca alcalina A/TMPTA.

15 O primeiro estudo realizou-se para comparar o
comportamento de cada dissolvente quando adicionado como com-
ponente extra a uma mistura de areia e de TMPTA antes da adi-
ção da resina de novolaca alcalina A (que se preparou de acor-
do com o método descrito no Exemplo 2 acima e contém já eti-
leno-glicol). Os resultados obtidos estão indicados na Tabe-
20 la 8 seguinte.

TABELA 8

25	Dissolvente	Resistência mecânica dos machos (KN m ⁻²)	
		2 horas	24 horas
30	Diacetona-álcool	2745	3785
	Etil digol	2950	3920
	Etoxietanol	2840	3810
	Fenoxietanol	3395	4160
	Dietileno glicol	3180	4190
	Trietanolamina	2255	4035
	Etileno glicol	3130	3905
35	Padrão	2270	3445

22. DEZ. 1989

A solução de novolaca alcalina (Exemplo 2.1) contém 8,6% de etileno-glicol, adicionou-se 30% de TMPTA e 10% de dissolvente em relação à solução de novolaca. Utilizou-se 1,67% de solução de novolaca em relação à areia.

Os resultados mostram que todos os dissolventes utilizados como adição à mistura de éster/areia melhoram a resistência mecânica do macho acima de valores que se conseguem com o material corrente em que não se adicionou dissolvente.

Repetiu-se o estudo acima descrito, usando uma solução de novolaca alcalina não contendo etileno-glicol e os resultados estão indicados na Tabela 9 seguinte:

TABELA 9

Dissolvente	Resistência mecânica dos machos (KN m ⁻²)	
	2 horas	24 horas
Diacetona-álcool	1505	995
Etil-digol	2050	2380
Etoxi-etanol	1030	840
Fenoxi-etanol	2065	2145
Dietileno glicol	2690	3955
Etileno glicol	2545	3400
Ensaio em branco	1290	1035

* Solução de novolaca alcalina aquosa não contendo etileno-glicol (veja-se o método de preparação da novolaca alcalina do Exemplo 2 acima, 30% de TMPTA de adição, 10% de dissolvente de adição em relação à solução de novolaca; 1,67% de solução de novolaca em relação à areia.

Da Tabela 9, conclui-se que todos os machos de areia produzidos com solução de novolaca alcalina aquosa têm resistências mecânicas mais fracas do que os machos equi-

22.02.1989

1 valentes usando solução de novolaca à base de etilenoglicol.
Nomeadamente, o comportamento dos éter-álcoois das cetona-ál-
coois diminui mais intensamente do que os diálcoois, dietile-
no-glicol e etileno-glicol. Isto sugere que os diálcoois são
5 agentes plastificantes mais eficientes nesta aplicação do que
os éter-álcoois ou que uma qualquer outra propriedade do ál-
cool está a ajudar o comportamento, por exemplo, melhor "mo-
lhagem" da areia que origina melhor interacção resina/areia.

Um terceiro estudo sobre o efeito dos dissolventes
10 refere-se à substituição do etilenoglicol na novolaca alcal-
lina por éter-álcoois e cetona-álcoois.

Preparam-se três novolacas usando diacetona-álco-
ois, etil-digol e fenoxietanol, como substituintes do etile-
noglicol na solução de resina de novolaca alcalina, usando
15 uma maneira de proceder semelhante à que se descreveu no Exem-
plo 2.1. Compararam-se machos de areia sem adição de dissol-
vente com machos de areia com dissolventes e com etileno-gli-
col misturado à mistura de areia/éster. Os resultados obti-
dos estão indicados na Tabela 10 seguinte:

Mod. 71-10000 ex. 89/07

22.11.1989


35 30 25 20 15 10 5 1

TABELA 10

40% de TMPTA, 10% de adição de dissolvente em relação à solução de 1,67% de solução de novolaca em relação à areia

Novolaca A Resistência mecânica dos machos (24 horas) KN m⁻²

Dissolvente de base na novolaca alcalina	Nenhum dissolvente adicionado à mistura de areia/éster	10% de dissolvente de base adicionado à mistura de areia/éster	10% de etileno glicol adicionado à mistura de areia/éster
Diacetona-álcool	2460	4770	5435
Etil-digol	3760	4725	5860
Fenoxietanol	2885	5850	6020
Etileno glicol	3445	6110	5190
	(30% de TMPTA	(Fenoxietanol adicionado)	

12.12.1989

1 Os resultados na Tabela 10 mostram que a adição de
dissolvente à areia combinada com um dissolvente de base na
solução de novolaca aumenta a resistência mecânica dos machos
de areia. Utilizando etileno-glicol quer na solução de novola-
5 ca quer na areia aumenta ainda mais a resistência mecânica
dos machos. A combinação de etilenoglicol e de fenóxi-etanol
na novolaca de base ou na areia atingiu os melhores resulta-
dos de todo o estudo, com resistências mecânicas superiores a
6000 KN m⁻².

10 Exemplo 9

Uma das principais vantagens de um ligante de fundi-
ção de novolaca alcalina/éster de resole completamente esteri-
ficado é o facto de os componentes serem estáveis durante a
15 armazenagem a temperaturas elevadas. TMPTA é estável a tempe-
raturas superiores a 100°C. Não há componentes reactivos numa
novolaca alcalina que provoquem qualquer alteração do peso mo-
lecular.

20 Amostras de TMPTA e de novolaca alcalina A foram ar-
mazenadas a 40°C durante cinquenta dias. A viscosidade aumen-
tou na novolaca de 6 poise para 16 poise devido à evaporação
do dissolvente. Não houve alteração de viscosidade do éster
de resole. Machos de areia preparados a partir de amostras ao
fim de cinquenta dias de armazenagem atingiram resistências
25 mecânicas iguais a 4800 KN m⁻², em comparação com 4985 KN m⁻²
atingidas com o mesmo sistema depois de um dia de armazenagem.
Há uma muito forte evidência de que os componentes da novola-
ca alcalina/éster de resole são estáveis em armazenagem.

30 NOTA : Preparação dos Machos de areia nos exemplos acima des-
critos

35 Para a maior parte dos ensaios, prepararam-se três
machos a partir de 600 gramas de areia de Chelford 50. Pesa-
ram-se as quantidades pretendidas de éster de resole e de dis-

26 JUL 1959

1 solvente para dentro de porções 20-30 gramas de areia. Esta
foi pré-misturada manualmente antes de adição à parte restan-
te da areia, depois do que se realizou a mistura durante ses-
senta segundos usando um misturador Kenwood.

5 Pesou-se a quantidade pretendida de solução de no-
volaca alcalina para porções de 20 - 30 gramas da mistura de
éster de resole/areia. Esta foi pré-misturada manualmente du-
rante quinze segundos, antes da adição da parte restante da
mistura de areia, depois do que se realizou a operação de mis-
10 tura usando um misturador de Kenwood durante trinta segundos.

Os machos foram imediatamente comprimidos usando
o método AFS para a preparação de machos de areia.

Os machos assim preparados foram ensaiados rela-
tivamente à sua resistência mecânica ao fim de duas horas e
15 ao fim de vinte e quatro horas.

Supõe-se que a presente invenção é útil em aplica-
ções diferentes da fabricação de machos e de moldes de fundi-
ção. Os exemplos seguintes referem-se a aplicações da presen-
te invenção na produção de espumas fenólicas e de um sistema
20 de fixação de parafusos em rochas por meio de argamassa:

Exemplo 10

Preparou-se uma pré-mistura constituída por 25
partes em peso de TMPTA, 1 parte em peso de agente tensioacti-
25 vo DC 193 (polímero de silicone-glicol disponível comercial-
mente na firma Dow Corning Corporation) e 15 partes em peso
de ARCTON II ("ARCTON" é uma marca comercial registada), que
é comercialmente disponível como agente de expansão CFC, for-
necido pela firma ICI Chemicals & Polymers, Ltd, e arrefeceu-
30 -se até 5°C. Misturaram-se depois 55,3 gramas desta pré-mistu-
ra com 100 gramas de solução de KOH de resina de novolaca de
fenol-formaldeído modificada com resorcional, tendo um teor
de sólidos de 70% em peso e uma viscosidade de 12,5 poise a
25°C, em que o resorcional constitui 10% da resina total e em
35 que a solução de novolaca alcalina tem uma proporção molar

23/07.1989

1 de K/P/F igual a 1,1/1/1,1. Ocorreu uma reacção exotérmica de
pois da mistura e, em seguida, a mistura foi expandida de
acordo com uma maneira convencional. Depois de repousar, a es-
puma tinha uma massa volúmica igual a $58,3 \text{ g dm}^{-3}$ (3,3 li-
5 bras/pé cúbico) e uma resistência à compressão calculada igual
a $0,12 \text{ N/mm}^2$. Num ensaio de resistência à chama verificou-se
que a espuma acende o lume sem espalhar a chama e sem a igni-
ção dos produtos voláteis.

10 Exemplo 11

Método

15 Pesaram-se para dentro de um copo de precipitação
20 gramas de solução de KOH de resina de novolaca fenólica A
(veja-se anteriormente), com uma viscosidade de 8,5 poise a
25°C e um teor de solidos de 62,7% em peso e contendo 17,1%
em peso de KOH. Adicionou-se uma carga (vidro cortado ou Vo-
lastonite) numa quantidade para proporcionar uma proporção em
peso novolaca/carga de 1 : 1 ou 2 : 1. Em seguida, adicionou-
20 -se TMPTA (30% ou 40% em peso com base no peso da resina de
novolaca) e misturou-se o conteúdo do copo durante trinta se-
gundos, depois do que se despejou para uma placa de um molde
para provetas. O aparelho utilizado para os ensaios compreen-
dia um molde para provetas que tem duas chapas metálicas para
proporcionar às provetas de ensaio uma área de 100×25 milí-
25 metros e uma espessura de 2 milímetros, uma barra de tensóme-
tro com 2000 N, um punção com 6,35 milímetros de diâmetro e
um micrómetro. Transferiu-se a mistura a ensaiar para a cha-
pa inferior do molde de provetas e apertou-se a chapa superi-
or em posição até a mistura gelificar. Retiraram-se as prove-
30 tas de ensaio e mediu-se a espessura usando o micrómetro. Me-
diram-se as resistências mecânicas de corte ao punção depois
de uma hora e de vinte e quatro horas a partir da mistura. Os
resultados obtidos estão reunidos na Tabela 11.

[Handwritten signature]

TABELA 11

Novolaca (em solução)	% de TMPTA	Carga (proporção em peso no volaca/carga)	S (MPa)	
			<u>1 hora</u>	<u>24 horas</u>
Resina A	40	Wolastonite (1:1)	12.2	13.3
Resina A	40	Wolastonite (2:1)	10.3	12.9
Resina A	30	Fibra de vidro cortada (2:1)	25.5	29.9

A utilização de fibras de vidro cortadas como carga na solução de novolaca alcalina originou um aumento espectacular da resistência ao corte por punção.

NOTA : A resistência ao corte pelo punção S (MPa) é definida (British Standard 2782, Parte 3, 1978, Método de Ensaio 240A) da seguinte forma:

$$S = \frac{F}{\pi DT}$$

na qual F representa a força (N);
D é o diâmetro do punção (6,35 mm);
T é a espessura média da proveta de ensaio (mm).

Exemplo 12

Preparou-se uma mistura contendo resina a partir dos seguintes componentes :

100 gramas de resina de novolaca de fenol-formaldeído catalisada com ácido oxálico
(P : F = 1 : 0,5),
100 gramas de acetato de 2,4,6-tris-(acetoximetil)-fenol,

22 07 1959
[Handwritten signature]

- 1 20 gramas de etileno-glicol,
20 gramas de fenoxi-etanol,
0,5 grama de gama-aminopropil-trietóxi-silano.

5 A mistura era um líquido móvel de viscosidade média. O tempo de gelificação desta mistura na ausência e na presença de água foi determinado a 20°C, usando óxido de cálcio como base. Os resultados obtidos estão indicados a seguir.

10	Mistura de resina	10 g	10 g
	CaO	1,3g	1,3g
	Água	0	0,9g

15	Tempo de gelificação:	Susência de gel ao fim de 20 minutos	Gélifica com reacção fortemente exotérmica ao fim de 2 minutos
----	-----------------------	--------------------------------------	--

Exemplo 13

20 Preparou-se uma mistura contendo resina a partir dos seguintes componentes:

- 50 gramas de resina de novolaca de fenol-formaldeído catalisada por ácido oxálico (P : F = 1 : 0,5),
25 50 gramas de 2,4,6-tris-(acetoximetil)-fenol,
15 gramas de etilenoglicol
10 gramas de fenoxietanol,
0,5 grama de gama-aminopropil-trietoxi-silano.

30 A mistura era um líquido móvel de pequena viscosidade.

Determinou-se o tempo de gelificação desta mistura na ausência e na presença de água usando óxido de cálcio como base. Os resultados obtidos foram os seguintes.

35

22 DEZ 1989

1	Mistura de resina	10 g	10 g
	CaO	1,1g	1,1g
5	Água	0	0,9g

Tempo de gelificação:	Ausência de reacção ao fim de 1 hora	A gelificação ocorreu ao fim de 2 1/2 minutos
-----------------------	--------------------------------------	---

10

Exemplo 14

Misturaram-se 1000 gramas de areia de Chelford com 20 gramas de mistura de resina preparada no Exemplo 12 e 4 gramas de óxido de cálcio seco (grau Analar BDH) num misturador laboratorial até ficarem completamente dispersos. Despejou-se depois a mistura resultante para um tabuleiro aberto.

15

100 gramas desta mistura foram comprimidas (três vezes) numa caixa cilíndrica para machos, metálica, polida, com 2 polegadas de diâmetro corrente. Um macho foi cuidadosamente retirado da caixa e colocado à parte. Prepararam-se então outros machos e retiveram-se na caixa. Fez-se então vapor de água através da caixa dos machos a partir do fundo, auxiliado pela aplicação de vácuo na parte superior, durante um intervalo de tempo de dez segundos. Depois deste tempo, os machos tratados com vapor de água eram suficientemente fortes para serem retirados da caixa de machos e manuseados. Foram então colocados numa cabina com 50% de humidade durante três horas e depois foram cortados num tensómetro Hounsfield para determinar a resistência mecânica do macho. A resistência mecânica média dos machos tratados com vapor de água era 1100 KN/m^2 . A resistência mecânica dos machos não tratados foi determinada (pelo menos método) e verificou-se ser aproximadamente igual a 300 KN/m^2 .

20

25

30

35

Repetiu-se a experiência, com a diferença de se

22. DEZ. 1989

1 terem usado 20 gramas de mistura de resina preparada no Exem
plo 13. A resistência mecânica média dos machos tratados com
vapor de água foi igual a 1390 KN/m^2 , enquanto que a resistên
5 cia mecânica do macho não tratado foi aproximadamente igual a
 300 KN/m^2 .

Exemplo 15

Endurecimento com Vapor de Água

10 Prepararam-se as seguintes soluções de resina:

Solução A (Solução Contendo Novolaca)

15	Triacetato de trimetilol-fenol	50 gramas
	Resina de novolaca fenol-formaldeído*	50 gramas
	Fenóxi-etanol	10 gramas
	Etileno-glicol	15 gramas
	Gama-aminopropil-trietóxi-silano	0,5 grama.

20 * - É uma resina de novolaca não neutralizada, catalisada
com ácido oxálico, tendo uma proporção molar de fenol :
formaldeído igual a 1 : 0,5 (preparada a partir de
2619,2 gramas de fenol a 100%, 61,6 gramas de ácido oxá
lico, 184,8 gramas de água e 835,9 gramas de formalina
25 a 50%) e submeteu-se a destilação com arrastamento por
vapor para diminuir o teor de fenol livre para cerca de
2%.

Solução B (Solução de formiato de resole)

30	Formiato de resole *	70 gramas
	Fenoxietanol	15 gramas
	Etilenoglicol	10 gramas

35 * - Este produto é o produto Número 2.3 (ver Secção Experi-
mental).

22 DEZ 1989

1 Misturaram-se 10 gramas de Solução A, 0,1 grama de Solução B e 2 gramas de CaO com 600 gramas de areia de Chel-ford 50. A partir desta mistura, prepararam-se quatro machos de 100 gramas.

5 Aspirou-se ar por meio de bomba de vácuo através de água aquecida a 60°C imediatamente antes de ser feito passar através de dois machos de areia. Fez-se passar a mistura de ar/humidade quente durante um minuto e cinco minutos, respec-tivamente. As resistências mecânicas obtidas depois de se dei-xar repousar durante três horas foram as seguintes:

10 - 1 minuto de tratamento com vapor : 920 KNm⁻²
- 5 minutos de tratamento com vapor: 1000 KNm⁻²
15 - não tratada : 250 e 100 KNm⁻².

Exemplo 16

Prepararam-se duas resinas de novolaca de fenol-for-maldeído com os seguintes componentes:

	<u>Composição A</u>	<u>Composição B</u>
	(% em peso)	(% em peso)
20 Resina de novolaca fenol-formaldeído *	43,2	42,7
25 NaOH aquosa a 50%	-	24,7
KOH aquosa a 50%	34,6	-
Etilenoglicol	8,8	8,8
30 Água	12,0	22,4
Etil-hexilsulfato de sódio aquoso a 40%	1,0	1,0
Gama-aminopropil-trietoxisilano	0,4	0,4

35

22 DEZ 1989

1 * - A novolaca de fenol-formaldeído tinha uma proporção mo-
lar de P : F igual a 1 : 0,6 e foi catalisada com H_2SO_4 /
ácido salicílico e tratada com vapor de água até um teor
de fenol livre $\leq 2\%$.

5 Cada uma das composições A e B foi ensaiada rela-
tivamente à sua acção ligante da areia na preparação de ma-
chos de fundição. Assim, misturou-se uma quantidade de areia
Redhill 50 AFS nova, sem ser utilizada previamente, com 1,5%
em peso (com base no peso de areia) de composição ligante
10 num misturador corrente de machos durante curto intervalo de
tempo. Na mistura de areia/agente ligante, introduziu-se uma
pré-mistura de 0,6% em peso (com base no peso da areia) de
acetato 2,4,6-tris-(acetóxi-metil)-fenol e 0,15% (com base
no peso de areia) de dissolvente que compreende 50% em peso
15 de etileno-glicol e 50% em peso de fenóxi-etanol. Descarre-
gou-se imediatamente a mistura de areia/agente ligante/éster
e fizeram-se amostras de machos. A duração em bancada, o tem-
po de aquecimento com vapor , a dureza ao riscamento e a re-
sistência à flexão dos machos para cada composição ligante
20 foram determinados e os resultados estão indicados na Tabela
12.

Os valores da dureza ao riscamento deste Exemplo
foram obtidos usando um dispositivo de determinação de dure-
za de machos Ridsdale Dietert que é um dispositivo corrente
25 de equipamento utilizado convencionalmente para determinar
rigorosamente a dureza superficial de machos. Em geral, o
que acontece é que a superfície do macho é submetida a abra-
são controlada por acção de um penetrador rotativo e mede-se
a profundidade de penetração em milésimos de polegada com um
30 medidor de mostrador montado horizontalmente. Utilizaram-se
as seguintes condições do dispositivo de ensaio:

1) calibração : o dispositivo de ensaio foi apertado de en-
contro a uma superfície plana muito dura (não da amos-
tra a ser ensaiada) e a leitura, se for diferente de
35 100, será ajustada de maneira a ser igual a 100 ;

22.02.1989

- 1 2) o dispositivo de ensaio foi então apertado de encontro a uma parte plana de um macho de amostra a ser ensaiado, deixando durante cinco segundos e feita a leitura do mostrador;
- 5 3) fez-se então rodar o penetrador de uma rotação e fez-se a leitura do amostrador;
- 4) registam-se as duas leituras, ou seja:
- 10 a) - penetração sem rotação e
- b) - penetração depois de rotação e os números são expressos como a)/b); quanto maiores são os números, mais duro é o macho.

35

30

25

20

15

10

5

1

61.731
SJW/509TABELA 12

Mistura de areia	Tempo em bancada (min)	Tempo de vaporização (min)	Dureza ao riscamento 1/2h. 1h. 2h.	Resistência à flexão (kg/cm ²) 1/2h. 1h. 2h.
Com ligante A	4	8	94/85 97/88 97/91	28,8 34,6 39,6
Com ligante B	6	11	82/68 90/79 95/82	14,4 22,3 30,2

Estes resultados demonstram as elevadas resistências mecânicas que se podem obter de acordo com a presente invenção.

22 DEZ 1989

22 DEZ 1988

1 O depósito dos correspondentes pedidos para o inven
to acima descrito foram efectuados na Grã-Bretanha em 22 de
Dezembro de 1988 sob o nº. 8829984.7 e em 11 de Agosto de
1989 sob o nº. 8918385.9.

5
- R E I V I N D I C A Ç Õ E S -

10 1ª. - Processo para a preparação de uma composição
de resina fenólica, caracterizado pelo facto de se fazer rea
gir conjuntamente

1. um composto fenólico esterificado contendo um ou mais
grupos hidroxilo fenólicos e/ou um ou mais grupos hidroxilo
fenólicos esterificados e contendo um ou mais grupos metilol
15 esterificados posicionados nas posições orto e/ou para em re
lação a um grupo hidroxilo fenólico ou a um grupo hidroxilo
fenólico esterificado;

2. uma resina de novolaca fenólica; e

3. uma base,

20 na presença de água e/ou de outro dissolvente polar.

2ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, ca
racterizado pelo facto de o composto fenólico esterificado
ser uma resina de resol de fenol-formaldeído esterificada
contendo uma pluralidade de grupos metilol esterificados.

25 3ª. - Processo de acordo com qualquer das reivindi
cações 1 ou 2, caracterizado pelo facto de o composto fenóli
co esterificado conter um ou mais grupos hidroxilo fenólico
esterificados e um ou mais grupos metilol esterificados posi
cionados nas posições orto e/ou para em relação ao grupo hi
droxilo fenólico esterificado e não conter grupos hidroxilo
30 fenólicos livres.

4ª. - Processo de acordo com a reivindicação 3, ca
racterizado pelo facto de o composto fenólico esterificado
ser escolhido de tetracetato de 2,4,6-trimetilolfenol, triace
35 tato de 2,6-dimetilol-p-cresol, triacetato de 2,6-dimetilol-

22 DEZ 1989

1 fenol e hexacetato de 2,2',6,6'-tetrametilol-Bis-fenil A.

5a. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo facto de a resina de novolaca fenólica ser uma resina de fenol-formaldeído que tem
5 uma proporção molar de fenol: formaldeído compreendida dentro do intervalo de 1:0,2 a 1:0,7.

6a. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo facto de a resina de novolaca fenólica conter menos do que 2% de fenol livre.

10 7a. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo facto de a base ser um óxido ou um hidróxido de potássio, sódio, lítio, cálcio ou magnésio.

15 8a. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo facto de se encontrar presente um dissolvente polar escolhido de glicóis, éter-álcoois e ceto-álcoois e suas misturas.

20 9a. - Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo facto de se escolher o dissolvente de um ou mais dos seguintes dissolventes: diacetona-álcool, etildigol, etoxietanol, fenoxietanol, etilenoglicol, trietanolamina.

10a. - Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo facto de o dissolvente ser uma mistura de etilenoglicol e fenoxietanol.

25 11a. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo facto de se usar o dissolvente polar numa quantidade compreendida entre 1 e 50% em peso com base no peso da resina de novolaca fenólica.

30 12a. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo facto de se usar o composto fenólico esterificado numa quantidade compreendida entre 10 e 120% em peso com base no peso da resina de novolaca fenólica.

35 13a. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo facto de a composição

22 DEZ 1989

1 ainda conter um agente de expansão ou espumificante e se expandir a composição para se obter uma espuma fenólica.

14ª. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo facto de se incorporar
5 um agente de acoplamento de silano na composição numa quantidade compreendida entre 0,05 e 3% em peso com base no peso da resina de novolaca fenólica.

15ª. - Processo para a preparação de uma composição de resina fenólica de acordo com as reivindicações anteriores para a produção de moldes de fundição caracterizado
10 pelo facto de a referida composição compreender uma quantidade maior de um material refractário granular e uma quantidade menor eficaz para ligar o material refractário granular de uma composição de resina fenólica e que compreende uma resina
15 de novolaca fenólica, um composto fenólico esterificado contendo um ou mais grupos hidroxilo fenólicos e/ou um ou mais grupos hidroxilo fenólicos esterificados e contendo um ou mais grupos metilol esterificados posicionados nas posições orto e/ou para em relação a um hidroxilo fenólico ou um grupo
20 hidroxilo fenólico esterificado, uma base e água e/ou outro dissolvente polar.

16ª. - Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo facto de o composto fenólico esterificado ser uma resina de resol de fenol-formaldeído esterificada
25 da contendo uma pluralidade de grupos metilol esterificados.

17ª. - Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo facto de se escolher o composto fenólico esterificado de tetracetato de 2,4,6-trimetilolfenol, triacetato de 2,6-dimetilol-p-cresol, triacetato de 2,6-dimetilol-fenol e hexacetato de 2,2',6,6'-tetrametilol-Bisfenol A.
30

18ª. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 15 a 17, caracterizado pelo facto de a resina de novolaca fenólica ter uma proporção molar de fenol : formaldeído compreendida dentro do intervalo de 1 : 0,2 a 1 : 0,7.

19ª. - Processo de acordo com qualquer das rei-
35

22 DEZ 1989

1 reivindicações 15 a 18, caracterizado pelo facto de a resina de novolaca fenólica conter menos do que 2% em peso de fenol livre.

5 20ª. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 15 a 19, caracterizado pelo facto de se encontrar presente um dissolvente polar escolhido de glicóis, éter-álcoois e ceto-álcoois e suas misturas.

10 21ª. - Processo de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo facto de se usar um dissolvente polar que compreende uma mistura de etilenoglicol e fenoxietanol numa quantidade compreendida entre 1 e 50% em peso com base no peso da resina de novolaca fenólica.

15 22ª. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 15 a 21, caracterizado pelo facto de a quantidade de resina de novolaca fenólica se encontrar compreendida dentro do intervalo de 0,1 a 10% em peso com base no peso de material refractário granular e a quantidade de composto fenólico esterificado se encontrar presente numa quantidade compreendida dentro do intervalo de 10 a 120% em peso com base no peso da resina de novolaca fenólica.

20 23ª. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 15 a 22, caracterizado pelo facto de conter adicionalmente um agente de acoplamento de silano numa quantidade compreendida entre 0,05 e 3% em peso com base no peso da resina de novolaca fenólica.

25 34ª. - Processo para a preparação de uma composição de resina fenólica para a produção de um molde ou de um macho de fundição, caracterizado pelo facto de a composição obtida pelo processo das reivindicações 1 a 23 ser formada por uma mistura constituída por uma quantidade maior de um material refractário granular e uma quantidade menor eficaz para ligar o material refractário granular de uma resina de novolaca fenólica e um composto fenólico esterificado que contém um ou mais grupos hidroxilo fenólicos e/ou um ou mais grupos hidroxilo fenólicos esterificados e que contém um ou

30

35

22 DEZ 1989

1 mais grupos metilol esterificados posicionados nas posições
orto e/ou para em relação a um grupo hidroxilo fenólico ou
um grupo hidroxilo fenólico esterificado e se submeter a mis-
tura de material refractário granular, resina de novolaca fe-
5 nólica e composto fenólico esterificado ao contacto com uma
base na presença de água e/ou de outro dissolvente polar de
modo que a resina de novolaca e o composto fenólico esterifi-
cado reajam e originem uma composição de resina fenólica en-
durecida que liga o material refractário granular.

10 25ª. - Processo de com a reivindicação 24, ca-
racterizado pelo facto de a resina de novolaca fenólica se
encontrar presente numa quantidade compreendida entre 0,1 e
10% em peso com base no peso do material refractário granu-
lar.

15 26ª. - Processo de acordo com as reivindicações
24 ou 25, caracterizado pelo facto de a resina de novolaca
fenólica conter menos do que 2% de fenol livre.

20 27ª. - Processo de acordo com qualquer das rei-
vindicações 24 a 26, caracterizado pelo facto de o composto
fenólico esterificado ser tetracetato de 2,4,6-trimetilolfe-
nol.

25 28ª. - Processo de acordo com qualquer das rei-
vindicações 24 a 27, caracterizado pelo facto de se encontra-
presente um dissolvente polar escolhido de glicóis, éter-ál-
coois e ceto-álcoois e suas misturas.

29ª. - Processo de acordo com a reivindicação
28, caracterizado pelo facto de se usar um dissolvente polar
que compreende uma mistura de etilenoglicol e de fenoxieta-
nol com base no peso da resina de novolaca fenólica.

30 30ª. - Processo de acordo com qualquer das rei-
vindicações 24 a 29, caracterizado pelo facto de a mistura
também conter um agente de acoplamento de silano numa quanti-
dade compreendida entre 0,05 e 3% em peso com base no peso
da resina de novolaca fenólica.

35 31ª. - Processo de acordo com qualquer das rei-

22 DEZ 1989

1 vindicações 24 a 30, caracterizado pelo facto de se preparar
uma mistura homogênea substancialmente anidra do material re
fractário granular, resina de novolaca fenólica, composto fe
nólico esterificado e base, se enformar numa caixa de molde
5 ou de machos vetilada e, em seguida, se fazer passar vapor
de água através da mistura moldada de tal maneira que a base,
a resina de novolaca fenólica e o composto fenólico esterifi-
cado reagem conjuntamente na presença de humidade para origi-
nar resina fenólica endurecida que liga o material refractá-
10 rio granular.

32ª. - Processo para a preparação de uma com-
posição à base da resina fenólica de acordo com a reivindica-
ção 1, caracterizado pelo facto de compreender um sistema de
dois componentes em que o primeiro componente, é uma solução
15 alcalina aquosa de uma resina de novolaca fenólica e opcio-
nalmente um dissolvente polar e, em que o segundo componente,
é um composto fenólico esterificado e opcionalmente água e/ou
um dissolvente polar.

33ª. - Processo de acordo com a reivindicação
20 32, caracterizado pelo facto de compreender um sistema de do
is componentes em que o primeiro componente, é uma solução
de uma resina de novolaca fenólica numa mistura de KOH aquo-
sa e um ou mais dissolventes polares escolhidos de glicóis,
éter-álcoois e ceto-álcoois e em que o segundo componente é
25 tetracetato de 2,4,6-trimetilolfenol,

34ª. - Processo para a preparação da composi-
ção de resina fenólica de acordo com a reivindicação 1, ca-
racterizado pelo facto de compreender, um sistema de dois
componentes,
30 em que o primeiro componente, é uma mistura de uma resina de
novolaca fenólica anidra e um composto fenólico esterificado
anidro, e
em que o segundo componente, é uma base anidra.

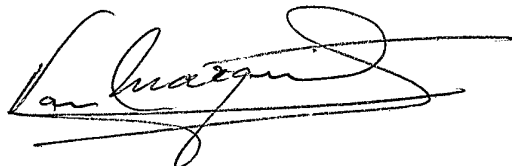
35ª. - Processo de acordo com a reivindicação
35 34, caracterizado pelo facto de compreender um sistema de do

1 is componentes em que o composto fenólico esterificado anidro
é tetracetato de 2,4,6-trimetilolfenol e a base anidra é óxi-
do de cálcio anidro.

5 36ª. - Processo de acordo com qualquer das rei-
vindicações 32 a 35, caracterizado pelo facto de no referido
sistema, num dos componentes, se introduz também um agente de
acoplamento de silano numa quantidade compreendida entre 0,05
e 3% em peso com base no peso da resina de novolaca fenólica.

10 Lisboa, 22.DEZ.1989

Por BORDEN (UK) LIMITED
O AGENTE OFICIAL

15 

20 VASCO MARQUES LEITE
Agente Oficial
Propriedade Industrial
Rua da Conceição, 3, 1.º-1100 LISBOA