RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 467 219**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21) **N° 80 15074**

(54) **Procédé de préparation de terpolymères phénol-formaldéhyde-alcool furfurylique.**

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). **C 08 G 8/10; B 22 C 1/22; C 08 G 8/28.**

(22) Date de dépôt..... 7 juillet 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *EUA, 15 octobre 1979, n° 084.801.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 16 du 17-4-1981.

(71) Déposant : THE QUAKER OATS CO., société constituée sous les lois de l'Etat du New Jersey, résidant aux EUA.

(72) Invention de : Joseph P. Wuskell.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Langner Parry,
7, rue de la Paix, 75002 Paris.

L'invention concerne des résines phénoliques à teneur élevée en alcool furfurylique.

L'utilité des résines phénol-alcool furfurylique-formaldéhyde comme compositions de liant de fonderie, résines de stratification et de moulage est bien connue. Par ailleurs, des modes opératoires permettant de préparer de telles résines ont été décrits dans la technique. Ainsi, par exemple, le brevet des E.U.A. No 3.312.650 décrit des compositions de liant comprenant une solution aqueuse du produit de condensation d'une résine phénol-alcool furfurylique-formaldéhyde et d'alcool furfurylique supplémentaire. Le produit de condensation est préparé à partir du phénol et de l'alcool furfurylique dans un milieu aqueux acide et, après la réaction initiale, le mélange réactionnel est alcalinisé et on le fait alors réagir avec du formaldéhyde aqueux. De l'alcool furfurylique supplémentaire peut ensuite être mélangé de façon à être disponible pour la réaction avec les agents de durcissement acides. On utilise de 0,2 à 0,5 mole d'alcool furfurylique par mole de phénol pour former le produit condensé. Le brevet des E.U.A. No 4.051.301 décrit des résines Novolaque phénoliques modifiées par du furanne préparé en milieu aqueux à un pH acide. Dans les résines produites selon ce brevet, le rapport molaire de l'alcool furfurylique au phénol est compris entre 0,04 et 0,9 et le rapport du nombre de moles d'aldéhyde au nombre total de moles de phénol et d'alcool furfurylique est de 0,5 à 0,85.

C'est un but principal de l'invention de fournir de nouvelles résines phénol-alcool furfurylique-formaldéhyde contenant une proportion élevée d'alcool furfurylique.

Selon cette invention, on prépare des résines phénol-alcool furfurylique-formaldéhyde d'une manière qui permet d'incorporer dans les résines des teneurs élevées en alcool furfurylique.

On prépare les résines en faisant réagir du phénol, du formaldéhyde et de l'alcool furfurylique dans des conditions essentiellement anhydres, en présence d'un

catalyseur métallique, avec enlèvement continuel de l'eau de condensation du mélange réactionnel. La réaction peut être effectuée en une étape, les trois réactifs, le phénol, le formaldéhyde et l'alcool furfurylique, étant initialement présents dans le mélange réactionnel, ou bien en deux étapes où l'on fait d'abord réagir le phénol et le formaldéhyde, puis on ajoute l'alcool furfurylique. Dans l'un ou l'autre cas, on prépare de nouvelles résines contenant des proportions pratiquement équimolaires de phénol et d'alcool furfurylique.

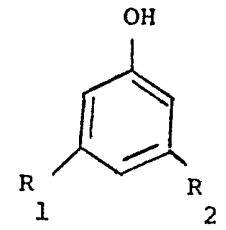
On effectue la réaction dans un milieu organique en utilisant comme milieu des solvants organiques qui forment des azéotropes avec l'eau. Les solvants organiques appropriés comprennent le benzène, le toluène, le xylène, le dioxanne, l'acétate d'éthyle, le chlorure d'éthylène, etc...

On utilise pour catalyser les réactions un catalyseur métallique divalent qui est soluble dans le solvant organique. Les catalyseurs métalliques divalents types que l'on peut utiliser sont les sels solubles dans les solvants organiques des métaux comme le zinc, le calcium, le cuivre, l'étain, le cobalt, le plomb, le calcium et le fer. Des exemples de tels catalyseurs sont le naphténate de zinc, le naphténate de plomb, le naphténate de calcium, l'octanoate stanneux, le naphténate de cobalt, le naphténate de manganèse et l'octanoate ferrique. Le catalyseur est utilisé en quantités comprises entre environ 0,5 et 10 % du poids des réactifs.

On effectue la réaction à des températures élevées de l'ordre de 75 à 160°C et, de préférence de 100 à 120°C. Les réactions sont généralement pratiquement terminées en environ 6 heures et l'on utilise donc généralement des durées de réactions de 4 à 12 heures ou plus pour préparer les résines. L'eau de condensation doit être continuellement enlevée du mélange réactionnel pour que la réaction soit effectuée dans des conditions essentiellement anhydres. On effectue donc les réactions dans un équipement muni de moyens permettant d'enlever l'eau de condensation de la réaction. Les moyens appropriés pour enlever l'eau de

condensation du mélange réactionnel comprennent la distillation, la distillation azéotrope, etc...

On préfère le phénol comme réactif phénolique de production dd terpolymères selon cette invention. Cependant, on peut utiliser des phénols substitués, sauf ceux substitués sur toutes les positions ortho et para. Une catégorie préférée de phénols utilisés selon l'invention sont les phénols de formule :



dans laquelle R_1 et R_2 sont des atomes d'hydrogène, un radical hydrocarboné, un radical oxohydrocarboné ou un atome d'halogène. Des exemples particuliers du réactif phénolique comprennent le m-crésol, le t-crésol, le 3,5,3,4-xylénol, l'octyl-phénol, le nonylphénol, le 3,5-diméthoxy-phénol, etc...

L'aldéhyde utilisé comme réactif pour préparer le terpolymère selon cette invention est un aldéhyde de formule R-CHO où R est un radical hydrocarboné contenant de 1 à 8 atomes de carbone, comme le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le propionaldéhyde, le furfuraldéhyde, le benzaldéhyde, etc... L'aldéhyde préféré est le formaldéhyde sous forme anhydre, c'est-à-dire le paraformaldéhyde, le polymère de faible poids moléculaire du formaldéhyde.

Les exemples suivants illustrent les deux modes opératoires de préparation des résines selon cette invention. Dans l'Exemple I, les trois réactifs sont tous présents initialement et la réaction globale est effectuée en une étape ; dans l'Exemple II, on fait réagir initialement le phénol et le formaldéhyde puis on ajoute l'alcool furfurylique.

EXEMPLE I

On introduit dans un récipient de réaction en verre équipé d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un piège Bidwell et d'un réfrigérant à reflux, 94 parties de phénol, 90 parties de paraformaldéhyde, 98 parties d'alcool furfurylique, 9,5 parties de naphténate de zinc et 86,6 parties de toluène. On agite le mélange et on le chauffe à 100°C pendant trois heures. Puis, on élève la température à 110°C pendant trois heures supplémentaires, période pendant laquelle on recueille un total de 29 parties d'eau dans le piège Bidwell. Puis, on applique un vide et on distille le toluène du mélange réactionnel à 40 - 60°C et sous 20 - 40 millimètres de mercure (27 - 54 millibars) ce qui laisse 243 parties d'une résine ambre visqueuse. L'analyse du produit résineux par chromatographie en phase gazeuse indique la présence de 7,5 % de phénol monomère, de 8,5 % d'alcool furfurylique monomère et de 1,2 % de formaldéhyde.

On peut dissoudre la résine dans environ 1 à 2,5 parties d'alcool furfurylique et l'appliquer à du sable avec un agent de durcissement acide, comme l'acide benzène-sulfonique ou l'acide toluène-sulfonique, et durcir le tout à la température ambiante pour obtenir une bonne résistance mécanique à la traction.

EXEMPLE II

On introduit dans un récipient de réaction comme celui décrit dans l'Exemple I, 94 parties de phénol, 90 parties de paraformaldéhyde, 9,5 parties de naphténate de zinc et 86,8 parties de toluène. On agite le mélange et on le chauffe à 100°C pendant trois heures. Puis, on ajoute 98 parties d'alcool furfurylique et on poursuit le chauffage à 100°C pendant 8,5 heures, période pendant laquelle on recueille dans le piège un total de 28 parties d'eau. Puis, on applique du vide et on distille le toluène du mélange réactionnel à 40 - 60°C et sous 20 - 40 millimètres de mercure (27 - 54 millibars) et l'on obtient 269 parties d'une résine brune visqueuse qui se solidifie au cours du refroidissement jusqu'à la température ambiante. L'analyse

de la résine par chromatographie en phase gazeuse indique la présence de 2,2 % de phénol monomère, de 4,9 % d'alcool furfurylique et ne détecte pas la présence de formaldéhyde.

La résine est soluble dans les solvants organiques comme l'acétone, le méthanol, l'éthanol et la méthyléthylcétone et peut être répartie sur du sable avec des agents de durcissement, comme l'hexaméthylènetétramine, pour obtenir un sable de moulage en coquille fluide que l'on peut durcir à 177 - 193°C jusqu'à des résistances à la traction de 31,5 - 35 kg/cm2 (environ 31,5 - 35.10^5 Pa).

Les résines produites selon cette invention sont utilisées pour revêtir et enrober du sable pour former des moules et noyaux de fonderie. Les procédés d'enrobage de sable par des résines pour former des noyaux et des moules de fonderie sont bien connus et divers procédés d'enrobage sont décrits dans le brevet des E.U.A. No 4.051.301, dont la description est incorporée ici.

Lorsqu'on les utilise comme liants de fonderie, les résines de cette invention sont dissoutes dans un solvant, comme par exemple, l'alcool furfurylique. On peut utiliser des agents de durcissement de type acide classiques, comme l'acide toluènesulfonique et l'acide benzènesulfonique, pour durcir les résines pour les utiliser dans des compositions de liants de fonderie.

EXEMPLE III

En utilisant le mode opératoire général de l'Exemple I, on prépare une résine en utilisant 1,0 mole de phénol, 2,2 moles de formaldéhyde et 1,0 d'alcool furfurylique. On utilise du naphténate de zinc comme catalyseur en quantité correspondant à 0,8 % du poids des réactifs. La résine produite contient 10,2 % de phénol libre, 5,6 % d'alcool furfurylique monomère et 0,6 % de formaldéhyde libre.

EXEMPLE IV

En utilisant le mode opératoire général de l'Exemple II, on prépare un terpolymère en utilisant 1,0 mole de phénol, 2,2 moles de formaldéhyde et 1,0 mole d'alcool furfurylique. On utilise du naphténate de zinc comme

catalyseur à raison de 0,8 % du poids des réactifs.

La résine produite contient 6,7 % de phénol libre et 16,4 % d'alcool furfurylique monomère.

EXEMPLES V à X

En suivant le mode opératoire général de l'Exemple I, on prépare des résines en une seule étape, comme résumé ci-dessous :

Résine	Rapport molaire ØOH:CH_2O:FA	Concentration du catalyseur	Durée de réaction (h)	Rendement en résine (%)
V	1:2,2:1,0	0,8 % de naphténate de zinc	13	95
VI	3,0:2,0:2,0	0,8 % de naphténate de zinc	20	78
VII	1,0:2,5:1,0	5,0 % de naphténate de plomb	8,0	96
VIII	1,0:3,0:1,0	2,5 % de naphténate de plomb	14,75	95
IX	1,0:3,0:1,0	2,5 % de naphténate de calcium	25	94
X	1,0:3,0:1,0	3,3 % de naphténate de zinc	6	99

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un terpolymère d'un composé phénolique, d'un aldéhyde et d'alcool furfurylique, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir un composé phénolique, un aldéhyde et l'alcool furfurylique dans des conditions essentiellement anhydres, en présence d'un catalyseur métallique avec enlèvement continuel de l'eau de condensation du mélange réactionnel.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on fait réagir en une seule étape le composé phénolique, l'aldéhyde et l'alcool furfurylique.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on fait d'abord réagir dans une première étape le composé phénolique et l'aldéhyde, puis qu'on ajoute et qu'on fait réagir dans une seconde étape l'alcool furfurylique.

4. Procédé selon l'une ou l'autre des revendications 1, 2 et 3, caractérisé en ce que le catalyseur métallique est un sel d'un métal divalent soluble dans un solvant organique.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le composé phénolique est le phénol et l'aldéhyde est le formaldéhyde ou le para-formaldéhyde.