

22.12.1989

Patente Nº 92.686 W

- 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 resina fenólica curada caracterizado pelo facto de compreender: (1) um composto fenólico esterificado contendo um ou mais grupos hidroxil fenólicos e/ou um ou mais grupos hidroxil fenólico esterificados e ainda um ou mais grupos metilol esterificados orto e/ou para relativamente ao grupo hidroxil fenólico (estetificado) e (2) uma resina resol fenólica que na presença de uma base e água e/ou outro solvente polar sofre uma reacção para produzir uma composição de resina fenólica curada. Esta técnica pode ser utilizada na produção de adesivos de base fenólica, composições para fundição de molde, revestimentos de superfície, espumas e propulsores.

61730

Ref: SJW/6170

22/DEZ/1989

Descrição do objecto do invento
que

BORDEN (UK) LIMITED, britânica,
industrial, com sede em North Bad
desley, Southampton, SO5 9ZB, In-
glaterra, pretende obter em Por-
tugal, para: "PROCESSO PARA A
PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE
RESINA FENÓLICA"

O presente invento refere-se às resinas fenólicas.
Mais particularmente refere-se a um processo para a pro-
dução de composições de resina fenólica, o qual produz
as referidas composições de resina a partir do tratamen-
to com substâncias alcalinas. As composições de resina
fenólica produzidas a partir desses compostos fenólicos
esterificados sob condições alcalinas têm um conteúdo re-
duzido de produtos secundários não reactivos.

Sabe-se que as resinas fenólicas alcalinas podem
ser curadas sob condições alcalinas, através da reacção
com esteres orgânicos incluindo lactonas e carbonatos or-
gânicos. Tal cura com esteres das resinas resol fenóli-
cas alcalinas e descrita, entre outras, nas patentes DE-
-C- 1.065 605, DE-C-1 171.606, JP-A-49-16793, JP-A-50-130
625, GB-A-2059975, EP-A-0085512 e EP-A-0086615. De acor-
do com essas publicações uma resina resol fenólica alta-
mente alcalina, numa solução aquosa, pode ser curada à
temperatura ambiente por reacção com um ester orgânico
(incluindo lactonas e carbonatos) por meio do contacto
da resina com o ester sob a forma de um liquido ou de um
gás.

22. DEZ. 1989


1 Tais resinas tem a sua aplicação particularmente
na ligação de materiais refractários, tais como a areia
na produção de moldes e núcleos para fundição e no tra-
5 tamento de formações subterrâneas. Outras aplicações,
tais como a de ligação de madeiras, têm sido propostas
para estas resinas.

10 A colocação de resinas fenólicas altamente alcali-
nas em contacto com esteres envolve a saponificação do
ester, mas isso é uma desvantagem dos produtos até agora
produzidos, porque alguns dos produtos da reacção de sa-
ponificação não são incorporados na estrutura final da
15 resina, antes ficam na massa curada sob a forma de compos-
tos não resinosos, sob a forma de álcool livre e sob a
forma do sal do componente ácido do ester. Embora em al-
gumas das aplicações em que os produtos são usados isso
não seja uma grande desvantagem, a presença de álcool e
sal livres na composição curada é considerada desvantajo-
20 sa, noutras aplicações para que as fenólicas curadas com
ester possam ser consideradas, particularmente onde haja
necessidade de uma elevada resistência à electricidade e
á água.

25 Numa tentativa para remediar pelo menos em parte
esta deficiência, foi proposta no invento GB-A-2 140.017,
empregar-se um ester de formato ou acetato de um fenol
mono ou poli-hidrico reactivo com o formaldeído, como a-
gente ester de cura para o endurecimento das resinas re-
sol fenólicas alcalinas. Neste caso o ester é obtido
30 por esterificação do (s) grupo(s) -OH fenólicos do fenol
mono ou poli-hidrico. Ao misturar-se este ester com re-
sina resol fenólica alcalina o ester é saponificado em
consequência da acção do componente alcalino da resina
e o fenol original que formava o componente de álcool do
35 ester, é libertado e, portanto disponibilizado para a

22 DEZ 1989

1 reacção no interior da estrutura da resina. Uma vez que
o fenol reage com o formaldeído, serve igualmente para
ligar qualquer formaldeído que se mantenha por combinar
5 na resina ou seja posteriormente liberado. O sal do com-
ponente ácido do ester mantém-se neste caso, como um pro-
duto secundário não resinoso na composição curada.

10 Constitui ainda uma outra característica dos siste-
mas resol fenólicos curados com ester anteriormente pro-
duzidos, e apenas serem eficazes quando se emprega um al-
cali forte. Na maioria das aplicações práticas, apenas
os hidroxidos de sódio e de potássio produzem composições
satisfatórias. As resinas fenólicas produzidas com bases
15 mais fracas, ou não podem ser metidas utilizando-se este-
res ou apenas podem ser introduzidas por meio de aqueci-
mento adicional a altas temperaturas. Verificou-se ago-
ra que estas e outras desvantagens podem ser evitadas ou
pelo menos substancialmente reduzidas, por meio do empre-
go de compostos fenólicos que contem substituintes do
20 anel fenólico metilol esterificados em presença de uma ba-
se e de um solvente polar, na preparação de uma composi-
ção de resina fenólica curada. Utilizando-se estes com-
postos fenólicos esterificados a libertação de alcoois
durante a fase de saponificação é evitada.

25 Num primeiro aspecto, o presente invento proporcio-
na um processo para a produção de uma composição de resi-
na fenólica curada que compreende a reacção de

30 (1) um composto fenólico esterificado contendo um ou mais
grupos hidroxil fenólico e/ou um ou mais grupos hidroxil
fenólicos esterificados e contendo ainda um ou mais gru-
pos metilol esterificados posicionados orto e/ou para
relativamente a um grupo hidroxil fenólico esterificado.

35 (2) uma composição de resina resol fenólica não ester-
ficada e

61730

Ref: SJW/6170

1

(3) uma base, em presença de água e/ou outro solvente polar.

5

10

15

O composto fenólico esterificado utilizado no presente invento é um fenol ou um derivado de fenol que contém um ou mais grupos hidroxil fenólicos e/ou um ou mais grupos hidroxil fenólicos esterificados e que contém ainda um ou mais grupos metilol esterificados ligados a um átomo de carbono do anel fenólico numa posição orto e/ou para em relação a pelo menos um grupo hidroxil fenólico ou grupo hidroxil fenólico esterificado. Assim, entender-se-á que o composto fenólico esterificado utilizado pode ser um fenol viscoso di-ou poliesterificado metilolado mono-di- ou polinuclear em que pelo menos um grupo metilol esterificado está ligado a um átomo de carbono do anel aromático orto ou para relativamente a um grupo hidroxil fenólico ou hidroxil fenólico esterificado.

20

25

30

35

Pelo termo "fenol mononuclear", quer-se significar um composto não polimérico com um núcleo aromático ao qual está directamente ligado pelo menos um grupo hidroxil. Exemplo de fenóis mononucleares incluem sem a eles se restringirem, o próprio fenol, homologos de fenol tais como o-m- ou p-cresol, 3,5-xilen-1-ol t-butil fenol, octil fenol, n-nonyl fenol e O- ou b- fenilfenol e derivados do fenol tais como resorcinol, floroglucinol, pirogalol, 4,4'-dihidroxifenil, éter de 4,4'-dihidroxifenil e tio éter de 4,4'-dihidroxifenil. Pelos termos "fenol dinuclear" e "fenol polinuclear" quer-se significar compostos formados pela reacção de condensação de duas ou mais moléculas de um fenol mononuclear com uma ou mais moléculas de um aldeído ou cetona reactivos ao fenol. Exemplos desses incluem sem a eles se limitarem, produtos resinosos da reacção do fenol homologos do fenol ou seus derivados (por exemplo, o-, m- ou p-cresol, 3,5-xilen-1-ol etil fenol o-

(22.02.1989)

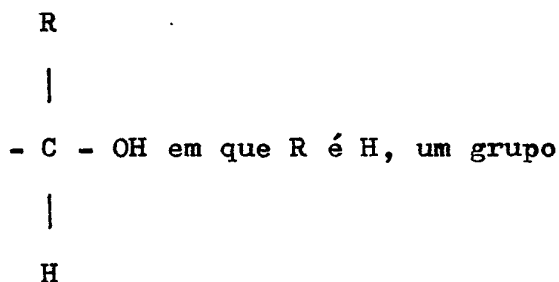
1 ou p-fenilfenol, resorcinol, floroglucinol, pirogalol,
4-4- dihidroxifenil, éter de 4,4'-dihidroxifenil e tio
éter de 4,4-dihidroxifenil com um aldeído (tal como for-
5 maldeído, acetaldeído, furfuraldeído, benzaldeído e suas
misturas ou com uma cetona (tal como acetona e ciclohexa-
nona.) Além disso, misturas de fenóis reactivos com al-
deídos tais como isómeros mistos de cresol, xilenóis e
misturas fenólicas, tais como as obtidas da fracciona-
10 do alcatrão de carvão e líquido da casca da noz de cajú,
podem ser empregues como todo ou parte do componente de
fenol.

15 Os compostos fenólicos dinucleares e polinucleares
acima mencionados que têm grupos metilol esterificados
orto e/ou para são especialmente úteis no presente inven-
to tendo em vista a sua própria capacidade para formar com
posições de resina curada quando reagida com uma base em
presença da água e/ou outro solvente polar. Por essa ra-
20 zão de acordo com um segundo aspecto, o presente invento
proporciona o uso como precursor químico de uma composi-
ção de resina fenólica curada de um composto fenólico es-
terificado constituído por um grupo metilol que contém um
derivado de um produto de condensação di- ou polinuclear
de um fenol e um aldeído ou cetona reactivo com o fenol,
25 em que o referido derivado contém um ou mais grupos hidro-
xil fenólicos e/ou um ou mais grupos hidroxil fenólicos es-
terificados e contém um ou mais grupos metilol esterifica-
dos posicionados orto e/ou para relativamente a um grupo
hidroxil fenólico ou a um grupo hidroxil fenólico esterifi-
30 ficado formando o referido composto fenólico esterificado
uma composição de resina fenólica curada por reacção com
uma base em presença de água e/ou outro solvente polar.
Tal composto fenólico esterificado pode ser usado num pro-
cesso de produção de uma composição de resina fenólica cu-
35 rada que compreende a reacção do composto fenólico esterifi-

22. DEZ. 1989

1 ficado com uma base, em presença de água e/ou outro sol-
vente polar.

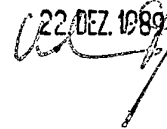
5 Conforme acima referido os compostos fenolicos que
têm utilização, de acordo com o presente invento na pro-
dução de composições de resina fenólica contem um ou mais
grupos de metilol esterificados localizados orto e/ou pa-
ra relativamente a um grupo hidroxil fenólico ou grupo hi
droxil fenólico esterificado. Pelo termo "grupo metilol
10 esterificado" conforme é aqui utilizado, quer-se signi-
ficar um grupo organocarboniloximetileno ou derivado su-
bstituído do mesmo. Pelo termo "grupo metilol" quer-se
significar um grupo da fórmula geral:



alifático ou hidrocarbóil aromático ou heterocíclico.

25 Tipicamente os compostos fenolicos que têm utiliza-
ção nos diversos aspectos e formas de realização do pre-
sente invento, podem ser preparados a partir de um fenol
contendo metilol ou derivado de fenol, por reacção do mes-
mo com um reagente esterificado. O fenol contendo meti-
30 lol ou derivado de fenol pode ser produzido fazendo-se
reagir formaldeído ou outro aldeído (tais como acetaldei-
do, butiraldeído e furfuraldeído), com o fenol apropria-
do ou seu derivado.

35 Por razões de disponibilidade e custo razoável, jun-

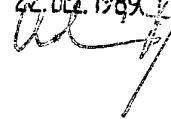
22 DEZ. 1989


1 tamente com a repetibilidade e liberdade relativamente a
odores fortes ou ofensivos, o tipo preferido do composto
fenólico e um que se baseia num produto de condensação do
5 fenol e do formaldeído. Tais produtos de condensação po-
dem ser produzidos de maneiras conhecidas por meio da rea-
cção do fenol e do formaldeído em presença de catalizado-
res ácidos ou básicos, embora a produção de tais produtos
10 não faça parte do presente invento. Onde se empreguem
catalizadores básicos para este fim, os produtos de con-
densação do fenol-formaldeído (resinas resol) possuirão
grupos metilol livres numa proporção que dependerá prin-
cipalmente do rácio do formaldeído relativamente ao fe-
nol, grupos esses que estão ligados aos átomos de carbo-
15 no do anel fenólico, orto e/ou para relativamente aos gru-
pos hidroxil fenólicos.

No entanto onde sejam empregues catalizadores áci-
dos, os produtos de condensação de fenol-formaldeído re-
sultantes, não contém normalmente grupos metilol. No en-
20 tanto tais produtos podem formar materiais de partida a-
dequados, se fôr levado a efeito um passo de metilolação,
com utilização de formaldeído sob condições neutras ou al-
calinas posteriormente à manufactura do produto de con-
densação do ácido catalizado e antes da esterificação.

25 De forma semelhante, onde o composto fenólico seja
um produto da reacção de um fenol e uma cetona reactiva
ao fenol, a metilolação será necessária antes da esterifi-
cação. Tal metilolação pode ser facilmente executada
30 por meio da reacção com formaldeído sob condições neu-
tras ou alcalinas.

35 Destes vários processos de preparação do fenol con-
tendo metilol ou derivado de fenol, prefere-se a prepa-
ração de um produto da condensação de fenol-formaldeído



1 em presença de um catalizador básico (isto é uma resina
2 resol) uma vez que isso evita a necessidade de mais um
3 passo de metilolação. Num tal produto de condensação, o
4 rácio molar fenol formaldeído será tipicamente, na ordem
5 de 1:1,2 a 1:3,0, de preferência de 1:1,5 a 1:3,0.
6 A quantidade de alcali utilizado como catalizador de con-
7 densação será tipicamente de cerca de 1-2% em peso, com
8 base no peso do fenol, gerakmente suficiente para manter
9 um pH de pelo menos 8, mas pode ser consideravelmente
10 mais elevado. O grau de condensação de tal resina resol
11 pode ser convenientemente descrito com referência a dois
12 parâmetros, os sólidos residuais ao aquecer-se a 100°C
13 para um peso e uma viscosidade constantes da solução de
14 resina resol mais preferentemente utilizadas como deriva-
15 dos fenólicos contendo metilol, a serem esterificadas pa-
16 ra produzirem os compostos fenólicos esterificados, terão
17 um conteúdo de sólidos de entre 30 e 95%, preferivelmente
18 50 a 85%, em peso e uma viscosidade de entre 0,1 e 100
19 poises, de preferência 1 a 25 poises a 25°C. Exemplos ti-
20 picos de catalizadores de condensação incluem os óxidos
21 e hidroxidos de sódio, potássio, lítio, bário, cálcio, ma-
22 gnésio e aminas e amónio.

23 O fenol contendo metilol ou derivado de fenol assim
24 preparado pode então ser esterificado para produzir o com-
25 posto fenólico esterificado desejado, que contem um ou
26 mais grupos metilol esterificados posicionados orto e/ou
27 para relativamente a um grupo hidroxil fenólico ou hidro-
28 xil fenólico esterificado. Os esteres dos fenóis contem-
29 do metilol ou derivados de fenol contemplados, são este-
30 res de carboxilato orgânicos. Estes esteres podem ser de-
31 rivados de qualquer ácido alifático, alicíclico ou aromá-
32 tico mono- di- ou polibásico, capaz de formar esteres com
33 grupos metilol. É também possível que um composto fenóli-
34 co que contenha metilol esterificado, contenha grupos es-
35

22/07/1989

1 ter derivados de mais do que um desses ácidos. Para a maior
parte das finalidades, no entanto, esses ésteres serão os
formados a partir de ácidos carboxílicos inferiores es-
pecialmente ácido fórmico e ácido acético. Onde aqui se
5 faça referência ao componente ácido do grupo éster isso
apenas pretende ser descritivo do tipo de grupo e não
tem por finalidade indicar que o próprio ácido necessite
de ser empregue para a produção do éster de metilol. De
facto o éster pode ser formado de qualquer maneira co-
10 nhecida, o processo adaptado pode variar, como é bem co-
nhecido dos técnicos do ramo, para se adaptar aos compos-
tos específicos a serem produzidos Exemplos de alguns
processos de esterificação que podem ser usados incluem:

15 (1) reacção de um composto de metilol com anidrido áci-
do anidrido misto ou cloreto ácido, tipicamente em pre-
sença de um catalizador adequado:

20 (2) troca de ésteres entre um composto de metilol e um
éster de ácido carboxílico adequado, em presença de um
catalizador apropriado ou por intercâmbio de ácido, con-
forme descrito, por exemplo em U.S.2.544.365; e

25 (3) tratamento de um composto de metilol com ceteno di-
ceteno ou seus derivados.

30 É igualmente possível produzir os compostos fenó-
licos desejados, por meio da acção de um anidrido ácido
sobre mono-, di-, ou tri-dialquilaminometil fenóis ou deri-
vados de fenol.

35 Assim nalguns casos um anidrido ácido carboxílico
pode ser empregue para esterificar com vantagem o compos-
to fenólico em vez do ácido carboxílico. Alternativamen-
te o éster pode ser formado a partir dos cloretos ácidos
correspondentes. Conforme acima referido um composto fe-

22 DEZ 1989

1 nólico preferido que tem utilização no presente invento
compreende uma resina fenólica que contém grupos metilol
esterificados. Nesse caso é a resina fenólica que con-
5 têm metilol que será esterificada. Falando, no entanto
em termos gerais as resinas resol fenólicas são sensi-
veis ao ácido e na maioria dos casos será necessário es-
terificar os grupos metilol e opcionalmente os grupos hi-
droxil fenólicos, numa resina fenólica, por uma via indi-
10 recta, de maneira a evitar-se a gelificação da resina.
A tendência para formar geleia pode ser reduzida ou eli-
minada por meio do bloqueio do grupo -OH fenólico, es-
terificando-o ou eterificando-o, conforme descrito, por
exemplo em DE-C- 474,561. Obviamente, qualquer catali-
15 zador empregue para promover a reacção de esterificação
não necessita de ser capaz de entrar numa reacção poste-
rior com os grupos metilol esterificados do produto da
reacção de esterificação sob as condições de reacção usa-
das. Um exemplo de um catalizador de esterificação ade-
20 quado é a piridina.

Um processo preferido é formar-se o ester de aceta-
to dos compostos fenólicos que contém metilol, introduzin-
do-se ceteno numa solução do composto fenólico que contém
25 metilol. Neste caso, o ceteno é preferivelmente gerado
imediatamente antes da utilização, tipicamente em equipa-
mento tal como o descrito em U.S. 2,541,471 ou U.S.
3,259,469. Fazendo-se reagir o composto fenólico com di-
ceteno, de forma semelhante, é obtido o ester de acetoa-
30 cetato do composto fenólico. Podem formar-se outros es-
teres por meio de intercâmbio de esteres.

Grupos de esteres adequados incluem, sem a eles se
restringirem, formato acetato acetoacetato, acrilato, pro-
35 pionato, lactato, crotonato, metacrilato, butirato, iso-

022 DEZ 1989

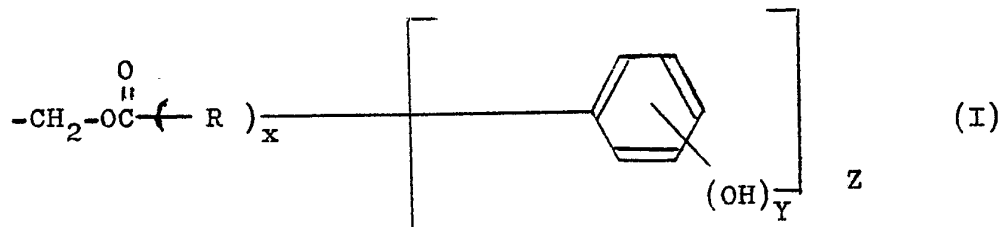
1 butirato, caproato, caprilato, benzoato, toluato, laura-
to, miristato, palmitato, oleato, ricinoleato, estearato,
5 oxalato, succinato, fumarato, maleato, adipato, ftalato
azelato e sebacato. Os esteres de acetato formam uma
classe particularmente preferida de compostos de acordo
com o presente invento.

10 Uma classe particular de esteres de metilol que é
especialmente util é a dos hidroxibenzoatos de metilol
uma vez que, aquando da saponificação do ester em presen-
ça de uma base, a porção hidroxibenzoato e por virtude
do seu grupo hidroxil fenólico, capaz de se ligar á es-
trutura da resina fenólica e, devido ao seu grupo carbo-
15 xilato, é capaz de fixar qualquer ião de metal básico à
molécula completamente reticulada. Assim, ao saponifi-
carem-se os esteres de hidroxibenzoato de metilol que
contém compostos fenólicos, em presença de uma base, não
há qualquer libertação, seja de um componente álcool, se-
ja de um sal contrariamente ao que sucedia na técnica an-
20 terior, quanto aos sistemas de cura para as resinas fenó-
licas alcalinas. Outra classe que tem capacidades seme-
lhantes às dos hidroxibenzoatos compreende os hidroxife-
nilalquilhidroxibenzoatos que terão o mesmo efeito que
os hidroxibenzoatos embora os ácidos hidroxifenilalquil
25 carboxílicos possam formar esteres mais facilmente com
resinas fenólicas metiloladas.

30 Estes esteres de hidroxibenzoato e hidroxifenilal-
quil carboxilato constituem ainda um outro aspecto do
presente invento. De acordo com isso, o presente inven-
to proporciona um composto fenólico que tem um ou mais
grupos hidroxil fenólicos e/ou um ou mais grupos hidro-
xil fenólicos e/ou um ou mais grupos hidroxil fenólicos
35 esterificados e, nas posições orto e/ou para do anel fe-
nólico relativamente a um grupo hidroxil fenólico ou

22.02.1989

hidroxil fenólico esterificado, um ou mais grupos da fórmula geral (I)



em que R é um grupo hidrocarbíl inferior linear ou ramificado saturado, $X=0$ ou 1, $y=1$ a 3 e $Z=1$ ou 2, de tal forma que quando $X=0$, $Z=1$.

Uma classe preferida do composto fenólico de acordo com este aspecto do invento compreende produtos resinosos de condensação do fenolformaldeído contendo dois ou mais grupos substituintes da fórmula geral I acima indicada, em posições orto e/ou para relativamente a grupos hidroxil fenólicos esterificados na molécula. Exemplos de hidroxibenzoato e esteres de hidroxifenilalquil carboxilato inclui os deriváveis dos ácidos, ácido 3,5-dihidroxibenzóico, ácido 4-hidroxifenilacético, ácido 2,4,6-trihidroxibenzóico, ácido 4-hidroxibenzóico, ácido 4,4-bis(4-hidroxifenil) valérico, ácido gálico e ácido salicílico.

A lista de grupos esteres adequados acima mencionada inclui alguns grupos ester derivados de ácidos que são eles próprios capazes de sofrer polimerização (por exemplo, acrilato e metacrilato). Consequentemente, é possível utilizar um composto fenólico como precursor de uma resina fenólica curada, que contém esteres de metilol de tais ácidos. Aquando da saponificação em presença da base, é libertado um sal polimerizável que pode então ser feito polimerizar para formar um material de elevado peso

22.01.1989

1 molecular. Dado que os resoles de fenolformaldeído são
tão instáveis e tendem a formar materiais de pêso mole-
cular mais elevado por polimerização de condensação, mes-
5 mo a temperaturas ambientes, as condições de esterifica-
ção são muito criticas. Por essa razão, como se pode en-
tender do acima referido, as condições de reacção conven-
cionalmente empregues na preparação de esteres de ácidos
carboxilicos e alcoois estáveis, tais como o alcool-meti-
lico e etílico, nem sempre são adequados para a esterifi-
10 cação dos grupos metilol ligados a núcleos armáticos em
resina resol de fenol-formaldeído. Além disso, a presen-
ça de um ácido carboxílico, ele proprio, provoca a poli-
merização de alcoois de fenol de baixo pêso molecular
presente numa composição resol. Assim é preferível adi-
15 cionar o ácido lentamente ao resol, de modo que condições
apenas ligeiramente ácidas se matenham durante a reacção
de esterificação.

20 Solventes tais como esteres ou cetonas, podem con-
venientemente ser utilizados, particularmente no caso de
resoles de pêso molecular mais elevado, para dissolver o
resol e facilitar a reacção uniforme.

25 Uma vez que a reacção de esterificação segrega água,
pode ser acelerada pelo uso de condições não aquosa, bem
como pelo uso de um solvente de fervura lenta capaz de
formar um azeotropo com água.

30 Os esteres do presente invento são de preferência
preparados escolhendo-se condições que preferencialmente
esterificam o grupo $-CH_2 OH$ e não o grupo fenólico $-OH$.

35 No entanto, como se torna claro a partir do acima
exposto, encontra-se dentro do âmbito dos vários aspectos
e formas de realização do presente invento, utilizar-se

61730

Ref: SJW/6170

22 JUL 1980

1 derivados fenólicos esterificados que contém metilol em
que alguns ou mesmo todos os grupos hidroxil fenólicos
são eles próprios esterificados. Os últimos serão geral-
5 mente mais lentos a reagir mas exibirão também uma maior
estabilidade de armazenamento devido a inactivação do
grupo fenólico - OH.

10 Geralmente quando um ácido é usado para esterifi-
car o composto fenólico, a quantidade preferida de ácido
usado será igual, numa base molar, ao conteúdo de grupos
metilol livres. Não obstante em casos em que uma plura-
15 lidade de grupos de metilol está presente é possível es-
terificar apenas uma porção dos grupos metilol, de modo
que os restantes grupos metilol não esterificados permi-
tam que o produto seja termalmente polimerizado numa fa-
se mais tardia. Isto poderá, por exemplo, criar um meio
conveniente de reter um grau de termoplasticidade no pro-
duto.

20 Por outro lado, um excesso de ácido pode ser neces-
sário para provocar a esterificação a baixa temperatura
Idealmente, qualquer ácido livre residual deverá ser re-
25 movido do composto fenólico esterificado que contém meti-
lol antes de o mesmo reagir com uma base em presença de
água ou outro solvente polar para produzir uma composição
de resina fenólica, dado que qualquer ácido livre resi-
dual presente no composto fenólico esterificado, competi-
rá com o composto fenólico esterificado para reacção com
30 a base.

35 Conforme acima referido os compostos fenólicos es-
terificados reagem com uma base em presença de água ou
outro solvente polar. Exemplos de solventes polares que
podem ser usados no presente invento em vez da água in-
cluem metanol etanol espirito de metilados industriais

22.07.1989

61730

Ref: SJW/6170

(EMI) formamida N,N-dimetil formamida, dimetilacetamida e glicerol.

Na aplicação do presente invento à produção de núcleos e moldes de fundição, verificou-se que a resistência dos núcleos de areia é melhorada se parte ou todo o solvente polar utilizado fôr um glicol, tal como etileno glicol ou dietileno glicol num álcool de éter, tal como metoxietanol, etoxietanol fenoxietanol ou etil digol, (i.e, etil éter de dietileno glicol) ou um cetoálcool tal como o álcool de diacetona. As adições totais de solvente típicas situam-se na casa dos 1 a 50%, de preferência 1-30%, em peso, com base no peso total dos outros componentes da composição. A utilização de um solvente polar não aquoso será desejável em aplicações do invento em que a presença de água possa ser um efeito deletério sobre as propriedades do produto final.

A base utilizada no presente invento pode ser qualquer material ou mistura de materiais que, quando adicionados numa quantidade adequada à composição constituída por um composto fenólico esterificado contendo um ou mais grupos metilol esterificados, tornem alcalina a composição o que, no caso de sistemas aquosos, significa que a base é capaz de elevar o pH de composição até um valor superior a 7. A quantidade de base necessária para se conseguir esta alcalinidade desejada na composição, depende largamente da identidade da base utilizada e de se a composição à qual a base é adicionada, contém qualquer espécie química que seja reactiva em relação á base.

Por exemplo, se o composto fenólico esterificado contiver quaisquer grupos químicos reactivos á base e/ou se a composição que contém o composto fenólico esterificado, contém igualmente quaisquer compostos que reajam

22.07.1989

1 com a base, cujos grupos ou compostos tenham o efeito de
neutralizar a base quando adicionados, é obvio que a ba-
se deverá ser usada numa quantidade que excede a quanti-
5 dade necessária para neutralizar qualquer desses grupos
químicos reactivos à base e/ou tais compostos reactivos
à base que se encontrem presentes. A maior parte das ba-
ses inorgânicas e muitas aminas orgânicas são adequadas
para reagirem com os compostos fenólicos esterificados.
10 A facilidade com que eles saponificam os esteres resol
determina a proporção de gelificação e a temperatura mi-
nima a que a gelificação ocorre.

15 A base, utilizada para saponificar o composto fenó-
lico esterificado que contem metilol para formar uma com-
posição de resina fenólica de acordo com o invento, pode
tomar a forma de um gás, um liquido com um baixo ponto
de ebulição ou o respectivo vapor, um material liquido ou
uma solução de um alcali ou um sólido. Materiais adequa-
dos incluem (i) óxidos e hidróxidos de alcali e metais
20 alcalinos terrosos, por exemplo, sódio potássio, lítio,
bário, cálcio e magnésio; (ii) óxidos e hidróxidos de ou-
tros metais que apresentam propriedades alcalinas ou an-
fotéricas, tais como óxido de zinco; e
(iii) amónia hidróxidos quaternários de amónia aminas
25 alifáticas, alicíclicas ou aromáticas secundárias e ter-
ciárias e bases de Mannich, por exemplo dimetilamina, tri-
metilamina trietilamina, N,N-dimetiletetilamina, dietile-
notriamina, trietilenotetramina 2,4-bis(dimetilaminometil)
fenol e 2,4,6-tris (dimetilaminometil) fenol.

30 Todas as bases tendem a acelerar o ritmo de gelifi-
cação a quente dos resoles de fenol-formaldeido mas o e-
feito é mais pronunciado com as resinas esterificadas.
Devido à moderna ênfase posta na poupança de energia, a
35 aceleração da cura pelo calor é mais importante ainda a

22-02-1989

1 provocação da gelificação á temperatura ambiente são propriedades importantes dos materiais do presente invento.

5 O ritmo de reacção entre a base e o composto fenólico esterificado que contém metilol é afectado, entre outras coisas, pela solubilidade e pela funcionalidade da base e onde a base seja um material alcalino inorgânico, pela posição do catião na série electro-química, De acordo com o que se verificou, o ritmo da reacção entre a
10 base e o composto fenólico esterificado contendo metilol, quando a base é uma amina secundária, é mais baixo do que quando a base é uma amina terciária que, por seu turno, é inferior ao de quando a base é um alcali ou um óxido ou hidróxido de metal alcalino terroso. Verificou-se que al
15 cali e óxidos e hidróxidos de metal alcalino terroso podem provocar uma cura extremamente rápida de algumas resinas resol fenólicas esterificadas que contém metilol à temperatura ambiente. Existem no entanto, algumas aplicações onde pode ser útil ou desejável fazer o composto
20 fenólico esterificado que contém metilol curar apenas lentamente, talvez apenas a temperaturas elevadas, e nessas aplicações podem ser usadas as aminas secundárias e terciárias de reacção mais lenta.

25 Existe uma aplicação particular em que o uso de uma base de Mannich como material básico proporciona no presente invento certas vantagens. É na produção de resinas fenólicas curadas que apresentam um reduzido contacto de iões inorgânicos especialmente catiões e que por isso
30 são mais isolados electricamente. Além disso verificou-se que a presença de água ou outro solvente polar não é necessária para que a reacção tenha lugar, no caso de a base usada ser uma base de Mannich. Consequentemente, o presente invento, num outro seu aspecto, proporciona um
35 método para produção de uma resina fenólica curada que

(22/07/1989)

1 tem um conteúdo reduzido de iões inorgânicos e que compre
ende a reacção de:

5 (1) um composto fenólico esterificado constituído por um
derivado que contém um grupo metilol esterificado de um
produto de reacção de condensação obtido pela reacção de
duas ou mais moléculas de um aldeído ou cetona reactivos
ao fenol, derivado esse que contém um ou mais grupos hi-
10 droxil fenólicos e/ou um ou mais grupos hidroxil fenóli-
cos esterificados e contendo um ou mais grupos metilol es-
terificados posicionados orto e/ou para relativamente a
um grupo hidroxil fenólico ou grupo hidroxil fenólico es-
terificado e,

15 (2) uma base de Mannich De preferência a base de Mannich
é 2,4,6-tris(dimetilaminometil) fenol.

Mod. 71-10000 ex. - 89/07

20 Verificou-se que quando um composto básico de metal
alcalino terroso especialmente um óxido ou hidróxido de
magnésio ou cálcio é utilizado (em presença de água ou ou-
tro solvente polar) para saponificar o composto fenólico
esterilizado, produz-se uma resina fenólica gelificada com
uma boa resistência de gel. Assim, numa forma de realiza-
25 ção preferida, a base usada no presente invento será um
óxido ou hidróxido de magnésio ou cálcio. Embora não se
pretenda ficar vinculado a qualquer teoria, considera-se
que as elevadas resistência de gel obtidas por meio da
utilização de um composto básico alcalino terroso resul-
ta, pelo menos parcialmente de uma interacção electróni-
30 ca de "ponte" entre o ião de metal alcalino terroso biva-
lente e os grupos hidroxil dos materiais fenólicos. Isto
pareça induzir um acoplamento extra entre as moléculas de
resina fenólica, produzindo assim uma geleia mais dura.
Este efeito não está surpreendentemente, restringido a
35 compostos fenólicos esterificados que compreendem fenois
di-ou polinucleares que contém uma pluralidade de grupos

622-07-1989

1 metilol esterificados, mas é igualmente observado quando
o composto fenólico esterificado é um fenol mononuclear
conforme anteriormente descrito, que contenha um ou mais
5 grupos metilol esterificados. Assim, um outro aspecto,
o presente invento proporciona um método para a produção
de uma composição de resina fenólica, que compreende a
reação de um composto fenólico constituído por um fenol
mononuclear esterificado que contém um ou mais grupos hi-
10 droxil fenólicos e/ou um ou mais grupos hidroxil fenóli-
cos esterificados e contém ainda um ou mais grupos meti-
lol esterificados ligados ao anel aromático numa posição
orto e/ou para relativamente a um grupo hidroxil fenólico
ou hidroxil fenólico esterificado com um composto básico
15 de metal alcalino terroso em presença de água e/ou outro
solvente polar. O presente invento proporciona igualmen-
te o uso, como precursor químico, de uma resina fenólica
gelificada, de um fenol mononuclear esterificado que con-
tém um ou mais grupos hidroxil fenólicos e/ou um ou mais
20 grupos hidroxil fenólicos esterificados e contendo ainda
um ou mais grupos metilol esterificados ligados ao anel
aromático numa posição orto e/ou para relativamente a um
grupo hidroxil fenólico ou hidroxil fenólico esterifica-
do, formando o referido fenol mononuclear esterificado
uma resina fenólica gelificada na reação com um compos-
25 to básico alcalino terroso em presença de água e/ou ou-
tro solvente polar.

Normalmente a base empregar-se-á numa quantidade
que é quimicamente (estoiquiometricamente) equivalente
30 ao conteúdo do grupo ester do composto fenólico (I 10%).
No entanto, para algumas aplicações pode ser necessário
ou desejável manter presente ester livre e para outras
pode estar presente um excesso de base. No caso em que
a base usada no presente invento seja um composto alcali

22 JUL 1989

1 metálico, a proporção molar do fenol total:alcali metálico total, na composição, situar-se-á, tipicamente, entre
1:0 e 1:1,4. A utilização de qualquer proporção mais elevada
5 pode resultar numa reacção demasiadamente rápida, enquanto que proporções inferiores a 0,3 moles de alcali por mole de fenol, pode deixar ester por reagir e, por isso, fornecer resistências finais inferiores. De preferência a proporção molar de um fenol total alcali total na composição situar-se-á na casa dos 1:0,5 a 1:1,1.

10 Do que acima se disse, compreender-se-á que bases relativamente fracas por exemplo, hidróxido de cálcio ou magnésio, podem ser usadas para saponificar as resinas fenólicas esterificadas que contêm metilol que aquando da saponificação à temperatura ambiente formam composições de resina fenólica curadas. Conforme anteriormente referido tais bases relativamente, fracas não fornecem composições satisfatórias á temperatura ambiente quando utilizadas com a técnica anterior de cura de esteres das resinas fenólicas alcalinas. Uma vez que essas bases relativamente fracas formam sais com o componente ácido de um ester libertado na saponificação do composto fenólico esterificado que contem metilol, sais esses que são menos solúveis do que os correspondentes sais de sódio ou de potássio,
25 a utilização de bases relativamente fracas no presente invento, torna possível formarem-se composições de resina fenólica com uma extractibilidade de água reduzida.

30 No primeiro aspecto do invento descrito mais acima o composto fenólico esterificado é reagido com uma composição de resina resol fenólica não esterificada e uma base, em presença de água e/ou outro solvente polar. O composto fenólico esterificado será utilizado na execução deste primeiro aspecto do presente invento, numa quantidade
35 típica de 10-120% em peso, com base no peso da resina re-

22 DEZ 1989

1 sol não esterificada fenólica. De preferência a quantida-
de de composto fenólico esterificado utilizada será de
30-80% em peso de resina resol não esterificada fenólica.
5 As resinas resol são produzidas por reacção de um fenol e
de um excesso molar de um aldeído reactivo ao fenol, tipi-
camente em presença de um composto alcali ou de metal al-
calino terroso como catalizador. Processos para a produção
de resina resol fenólicas são bem conhecidas e não neces-
10 sitam de ser aqui descritas em pormenor. Tipicamente, a re-
sina resol será uma resina de fenolformaldeído produzida
por meio da reacção do fenol e do formaldeído num rácio
molar (fenol formaldeído) situado entre 1:1 e 1:3. A resina
resol não esterificada será geralmente utilizada em solu-
15 ção, especialmente como solução aquosa do sal metálico al-
calino da resina resol de fenolformaldeído. De acordo com
os diversos aspectos e formas de realização do invento, po-
dem ser igualmente incorporados outros aditivos ao com-
posto fenólico esterificado, ao material básico e/ou ao
20 solvente polar ou aquoso. Particularmente úteis são so-
luções de materiais que possam reagir com os compostos fe-
nólicos esterificados que contém metilol ou com os mate-
riais fenólicos que resultam da saponificação dos ésteres.
Além das soluções aquosas dos sais metálicos alcalinos
das resinas resol fenólicas já referidas podem-se incor-
25 porar vantajosamente, aos outros materiais, um material
polimérico tal como álcool polimérico celulose e caseína
Além disso, um silano, como seja o gama aminopropil tri-
toxi silano, pode igualmente ser incorporado para pro-
mover a adesão, particularmente em aplicações tais co-
30 mo a produção de moldes e núcleos para fundição, onde
a resina é utilizada como ligante para um material re-
fractário granular. Ainda numa outra forma de realiza-
ção do presente invento, uma resina resol fenólica não
esterificada pode ser combinada com alcali e água e mis-
35 turada com uma resina fenólica esterificada contendo me-
tilol no momento da utilização. Um tal procedimento po-

22/07/1986

61730

Ref: SJW/6170

Mod. 71-10000 ex. - 89/07

1 de resultar numa gelificação quase instantânea, mesmo à
temperatura ambiente. Consequentemente, este procedimen-
to pode ser convenientemente empregue em processos como
5 o chamado "processo de aplicação separada" para agluti-
nar superfícies. Neste processo, um primeiro componente
de um sistema, que compreende dois ingredientes mutuamen-
te reactivos, é aplicado numa película fina a uma das su-
perfícies a serem aglutinadas, enquanto que o segundo com-
10 ponente é aplicado à face complementar correspondente.
A aglutinação é efectuada trazendo-se rapidamente as duas
superfícies a contacto sob pressão. Este processo tem a
vantagem de as tensões da vida útil serem ultrapassadas
enquanto se mantem curtos periodos de tempo de colocação
15 a baixas temperaturas. Na forma de realização acima in-
dicada de acordo com o invento, o segundo componente é
convenientemente uma solução aquosa, alcalina de resina
resol de fenol-formaldeido, de preferência sob a forma
de uma solução em hidroxido de sódio ou de potássio aquo-
20 so.

25 Como é bem conhecido na industria das resinas fe-
nolicas, a cura rápida de uma resina fenólica pode ser
uma desvantagem nalgumas aplicações e são dados passos
para se abrandar e controlar o ritmo da cura da resina
fenólica. Por exemplo, na produção de moldes e núcleos
para fundição de uma composição de areia para fundição
contendo um ligante de resina e um agente de cura para a
mesma, a composição de areia tem de ter uma vida útil su-
ficientemente longa, isto é, deve manter-se trabalhável
30 durante um periodo de tempo suficientemente longo para
permitir que os moldes ou núcleos sejam feitos. Pode no
entanto dar-se o caso de uma resina resol fenólica este-
rificada contendo metilol curar demasiado depressa em pre-
sença de uma base e água ou outro solvente polar para ser
35 trabalhável durante um periodo suficientemente longo para

22.12.1989

1 algumas de tais aplicações. Este problema pode ser ul-
trapassado utilizando-se uma combinação de uma resina re-
sol fenólica esterificada contendo metilol e um agente de
5 cura ester convencional para curar uma resina resol não
esterificada de fenol-formaldeído sob condições alcalinas.
Parece que o ritmo de cura da resina resol não esterifica-
da pelo ester fenólico pode ser abrandado e, por conse-
quência, controlado, por meio da utilização simultânea de
10 agentes de cura ester convencionais, tais como diacetina
triacetina, diacetato de etileno glicol, diacetato de pro-
pilenol glicol acetato de butileno glicol, carbonatos or-
gânicos (por exemplo propiolactona, butirolactona, va-
lerolactona e caprolactona). A fim de garantir a homoge-
neidade da mistura de reacção a resina fenólica esterifi-
cada contendo metilol seria adicionada à mistura, sob a
15 forma de solução, no agente de cura ester convencional.

Para além da notável velocidade de reacção que po-
de ser conseguida utilizando-se as resinas fenolicas es-
20 terificadas contendo metilol e a sua capacidade para so-
frerem a gelificação à temperatura ambiente, em presença
de bases mais fracas do que as exigidas pelas resinas fe-
nólicas curadas com esteres separados da técnica anterior,
as composições de acordo com o invento, têm uma quantida-
25 de de outras propriedades que as distinguem claramente
das composições conhecidas até aqui.

Os produtos conhecidos produzidos por meio do em-
prego de um ester separado para curar resinas fenólicas
30 alcalinas são, invariavelmente, de cor vermelho-escura.
Utilizando-se o processo do presente invento, podem ser
produzidos quase incolores ou brancos ou suavemente colo-
ridos. Isto é significativo em algumas aplicações do pre-
sente invento em que os produtos devem ter um atractivo
35 estético, por exemplo em muitas aplicações de revestimen-

22/07/1989

1 to de superfícies, moldes decorativos, adesivos para la-
minados e aplicações adesivas onde existe a possibilida-
de de "repassa" para numa superfície visível. Embora an-
5 teriormente tenham sido produzidas resinas fenólicas áci-
das de côr suave, com as limitações que isso trás, crê-se
que esta propriedade não foi obtida antes com as resinas
fenólicas alcalinas.

10 Os esteres de resinas fenólicas metiloladas são ge-
ralmente insolúveis na água. Verificou-se no entanto, que
a reacção de cura com bases não tem lugar menos rapidamen-
te ou menos completamente na ausência de água ou outro sol-
vente polar que seja necessário para o passo de saponifi-
15 cação inicial. Assim e de acordo com outra forma de rea-
lização, o presente invento proporciona uma composição
constituída por uma resina fenólica esterificada contem-
do metilol, numa condição essencialmente anidra e uma ba-
se essencialmente anidra, tal como óxido de cálcio ou ó-
xido de magnésio, composição essa que é capaz de formar
20 uma composição de resina fenólica curada quando posta em
contacto com a água. Uma reacção rápida pode ser inicia-
da fazendo-se contactar a mistura anidra com água. Este
contacto com água pode ser efectuado por meio da utiliza-
ção de ar húmido ou vapor. Entender-se-à, portanto que
25 isso constitui a base de uma técnica de cura a gás ou a
vapor, para a cura de composições de resina fenólica.
Esta forma de realização tem uma aplicação prática na pro-
dução de revestimentos de superfície curáveis com a humi-
dade.

30 Uma outra aplicação do presente invento que faz uso
da capacidade de uma composição constituída por uma mis-
tura de uma resina fenólica esterificada contendo metilol
num estado anidro e uma base anidra para formar uma resi-
35 na fenólica curada, quando contactada com vapor de água

422 DEC 1959

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35

frio ou em ebulição, é na produção de moldes e núcleos para fundição. Assim, de acordo com ainda uma outra forma de realização do presente invento, proporciona-se um processo para a produção de um molde ou núcleo para fundição que compreende a mistura de um material granular refractário, que não contém praticamente nenhuma humidade, com uma quantidade eficaz para ligar o referido material refractário granular de uma resina fenólica anidra esterificada contendo metilol e com uma quantidade eficaz para saponificar a referida resina fenólica esterificada contendo metilol a partir de uma base anidra, formação da mistura na forma desejada, depois passagem de vapor de água frio e/ou em ebulição através da mistura formada, pelo que a base e a resina fenólica esterificada contendo metilol reagem conjuntamente em presença da humidade para formarem uma resina fenólica curada que liga o material refractário granular. Nesta forma de realização, o material granular refractário é tipicamente areia de fundição que é substancialmente desidratada antes de ser misturada com os outros componentes. Muitos tipos de areia convencionalmente usada na produção de moldes e núcleos de fundição, são eles próprios básicos e se tais areias alcalinas forem usadas na forma de realização do invento acima descrita, uma adição separada de uma base anidra pode ser omitida da mistura usada para reduzir o molde ou núcleo de fundição. Conforme acima se disse, a fim de se conseguir a cura da resina fenólica, a mistura é gaseada com vapor de água fria e/ou quente. O gaseamento será tipicamente, conseguido por meio da sucção do vapor de água quente e/ou frio obtido a partir de um gerador, através da mistura formada de areia resina esterificada e base numa caixa equipada com placas perfuradas, por intermédio de um vácuo aplicado a uma das placas perfuradas. Diferentemente de outras técnicas de cura gasosa usadas na produção de moldes e núcleos de fundição, a forma de reali-

61730

Ref: SJW/6170

22-DEZ-1989

1
zação do presente invento acima descrita evita a utiliza-
ção de catalizadores de gasificação nocivos, inflamáveis
e relativamente caros para efectuar a cura do ligante de
5 resina fenólica.

As composições do invento, conforme acima descrito,
têm várias aplicações que incluem revestimentos, formas,
ligantes para uso em fundição, ligantes e adesivos para
10 componentes de madeira e de metal. Além disso as compo-
sições podem ser espumificadas de acordo com técnicas co-
nhecidas do ramo.

15 No caso da manufactura de moldes ou núcleos para
fundição, uma quantidade maior de um material refractá-
rio granular, tal como a areia, pode ser misturada com
uma quantidade menor de uma resina resol fenólica não es-
terificada e um composto fenólico esterificado conforme
descrito aqui, em presença de uma base e de água e/ou ou-
tro solvente polar, pelo que a resina resol fenólica não
20 esterificada e o composto fenólico esterificado reagem
para produzirem uma composição de resina fenólica curada
que liga o material refractário granular. Tipicamente
embora não indispensavelmente a quantidade de resina re-
sol fenólica não esterificada utilizada situar-se-á en-
25 tre 0,1 e 10% em pêso, com base no pêso do material re-
fractário granular e a quantidade de composto fenólica
esterificado usado situar-se-á entre 10 e 120% em pêso,
com base no pêso da resina resol fenólica esterificada.
Onde o composto fenólico esterificado é um grupo metlol
30 esterificado contendo derivado de um produto de condensa-
ção, di-ou polinuclear, de um fenol e um aldeico ou uma
cetona reactivos ao fenol, é possível fazerem-se moldes
ou núcleos de fundição de acordo com o acima descrito,
sem necessidade de uma resina resol fenólica não esterifi-
35 ficada. Nesse caso, a quantidade de composto fenólico

Mod. 71-10000 ex. - 89/07

1 esterificado utilizado será em geral mas não necessariamente, de entre 0,1 e 10% em peso com base no peso do material refractário granular. Apreciar-se-á que a quantidade real de resina fenólica (seja não esterificada ou
5 contendo grupos metilol esterificados) necessária para a adição ao material refractário granular dependerá de um determinado número de facturas, incluindo o peso molecular da resina, a natureza do composto fenólico esterificado e o tipo e a quantidade da base.

10 Para a utilização na ilustração do invento, foram preparados os seguintes ésteres:

15 Os produtos A a E são compostos de fenol-formaldeído e resinas que contém grupos metilol.

Os produtos I a XI são exemplos ésteres fabricados a partir de compostos metilolados por meio da utilização de diversos reagentes e procedimentos.

20 Os Exemplos 1 a 12 e os Exemplos de Aplicação 1 a 8 ilustram o invento e exemplificam a polimerização dos ésteres fenólicos em presença de materiais alcalinos.

25 PREPARAÇÃO DOS PRODUTOS METILOLADOS POR ESTERIFICAÇÃO

Produto A- Saligenina

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

30 Este produto foi usado conforme adquirido à Aldrich Chemical Company

22. DEZ. 1989

Produto B-Fenol-Formaldeido Resol (rácio molar F F= 1,6:1: sólidos =70%)

Fenol (1 mole) e formalina a 50% (=,6 moles) foram carregados num vaso de reacção e a temperatura foi mantida abaixo de 40°C enquanto era adicionado hidroxido de sódio (0,004 moles). A temperatura foi então elevada até 80°C enquanto era adicionada uma segunda carga de formalina a 50% (1,0 mole), lentamente ao longo de 30 minutos e a temperatura mantida a 80°C durante mais 15 minutos. A mistura foi então fixada em 70°C durante mais 15 minutos. Depois mantida a 70°C durante mais 30 minutos o pH foi ajustada com solução de ácido sulfónico p-tolueno a 4,0+/-0,2 e os voláteis destilados sob vácuo a 70°C para uma viscosidade de 80 centistokes a 25°C. A resina foi arrefecida para 60°C, o pH ajustado para 6,2+/-0,2 com hidroxido de sódio, 0,027 moles de areia foram adicionados e o produto foi ainda mais concentrado até uma viscosidade final de 500 CP a 25°C, arrefecido e descarregado.

Produto C-Fenol-Formaldeido Resol (Rácio Molar F:F=2,5:1; Sólidos =77%)

Fenol (1 mole e formaldeido a 50% (0,6 mole) foram carregados num vaso de reacção e a temperatura mantida abaixo de 40°C enquanto era adicionado óxido de magnésio (0,03 mole) e bem dispersado. Deixou então a temperatura subir até 70°C ao longo de 30 minutos e manteve-se essa temperatura enquanto uma segunda carga de formaldeido a 60% (1,9 mole) foi adicionada lentamente ao longo de uma hora e depois deixada durante mais 30 minutos. A temperatura foi então reduzida para 55°C e começou-se a destilação a vácuo até se obter uma viscosidade de 85 cSt

22.07.1989

1 a 25°C, a temperatura foi então elevada uma vez mais até
80°C e mantida durante uma hora. A resina foi então arrefe-
cida até 65°C e mantida até que a capacidade de diluição
5 em água alcançou 1:4 a 25°C. O produto foi depois arrefecido à temperatura ambiente e descarregado.

Produto D - Fenol-Formaldeído Resol (Rácio molar F:F=2,0:1
Sólidos=65%)

10 Fenol (1,0 mole) e solução de formaldeído a 50%
(0,6 mole) foram carregados num vaso de reacção e a tem-
peratura foi mantida a 44°C enquanto era adicionado hidró-
xido de sódio a 50% (0,04 mole). A mistura foi então a-
15 quecida até 80°C e uma segunda carga de solução de for-
maldeído a 50% (1,4 mole) foi adicionada lentamente ao lon-
go de um periodo de 25 minutos. A mistura foi depois man-
tida a 80°C até a viscosidade atingir 550 cP (cerca de 6
horas). O produto foi finalmente arrefecido à temperatura
20 ambiente e descarregado.

PRODUTO E FENOL-FORMALDEÍDO RESOL (RACIO MOLAR F:F =1,81:1;
SÓLIDOS=60,5%

25 Um reactor foi carregado com 1,061,9g (11,30 moles)
de fenol e 95,55g (0,768 moles) de uma solução aquosa de
hidróxido de potássio. Esta mistura foi aquecida até 60°C
depois foram adicionados 1,225,7g (20,43 moles) de for-
maldeído aquoso a 50% morno enquanto a temperatura da mis-
30 tura de reacção subia para 105°C. A mistura de reacção
foi então arrefecida e mantida a 75°C-80°C até atingir
uma viscosidade de Garner (25°C) de T-U (aproximadamente
600 centistokes).

35 A solução de resina foi então rapidamente arrefeci-

22 DEZ 1989

da até à temperatura ambiente. O rendimento da solução de resina foi de 2263g. O conteúdo de água, conforme determinado pela titulação de Karl Fisher foi de 32,1%. O conteúdo de fenol livre foi de 2,3%. O conteúdo de sólidos, determinado por meio de secagem em forno a 135°C, foi de 60,5%. O produto foi uma resol feita de uma mistura de reacção que tinha um rácio molar F:F de 1,81:1 e um rácio molar potássio fenol (K:F) de 0,068:1

ESTERIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS FENOLICOS METILOLADOS

Produto I- Monoacetato de Saligenina

Anidrido acético (59g) e Produto A (72g. 0,58 mole) foi lentamente adicionado com agitação e arrefecimento, para evitar que a temperatura excedesse 50°C. Deixou-se a mistura repousar uma noite à temperatura ambiente e depois foi vertido nela um grande excesso de água fria. Foi adicionado éter dietílico e o produto de reacção foi extraído e depois lavado com água. A camada orgânica foi seca e o éter removido sob vácuo deixando um óleo amarelo pálido.

PRODUTO II - METACRILATO DE SALIGENINA

Produto A (13,5g, 0,11 mole) foi dissolvido em piridina (8,6g) e diclorometano (200 ml). Cloreto de metacrilóil (11,4g 0,11 mole) em diclorometano (50 ml) foi adicionado lentamente com agitação, enquanto a temperatura era mantida abaixo dos 40°C. A mistura foi deixada repousar durante uma hora e depois levada a refluxo durante 20 minutos. O produto foi arrefecido, lavado com água, ácido diluído e novamente água, seco sobre sulfato de sódio anidrido e evaporado sob vácuo para remover o solvente.

22.11.1989

61730

Ref: SJW/6170

PRODUTO III - PRODUTO B FORMILADO

Ácido fórmico (46g) e anidrido acético (102g) foram lentamente misturados enquanto a temperatura era mantida abaixo de 45°C. A mistura foi deixada repousar durante uma hora a 45°C e depois foi cautelosamente adicionada a uma mistura de produto B (100g) mais piridina (7,9g), enquanto estava imersa num banho de gelo/água para manter a temperatura abaixo de 20°C. A mistura foi então deixada repousar durante a noite a temperatura ambiente. Foi então adicionado acetato de stilo à mistura, a qual foi lavada diversas vezes com água, depois com ácido diluído e finalmente de novo com água, a fase orgânica foi seca filtrada e evaporada até secura. Obteve-se um líquido viscoso cor de palha (formato de produto B).

PRODUTO IVa - PRODUTO C PARCIALMENTE ACETILADO

Produto C (50g) e piridina (75g) foram misturados e adicionou-se-lhes cautelosamente, anidrido acético (225g) com agitação sendo a temperatura mantida abaixo dos 40°C. A mistura foi deixada repousar de um dia para o outro e depois despejada num grande excesso de água gelada. Adicionou-se acetato de etilo e o produto foi extraído lavado diversas vezes com água, ácido diluído e por fim, de novo com água. A camada orgânica foi seca e o solvente removido sob vácuo.

PRODUTO IVb - PRODUTO C FORTEMENTE ACETILADO

Foi repetido o processo descrito para a preparação do produto IVa, mas utilizando-se Produto C (50g, piridina (75g) e anidrido acético (50g)

61730

Ref: SJW/6170

Alc. DEZ. 1989

1 PRODUTO IVc - PRODUTO C ACETILADO (UTILIZANDO-SE CETENO)

5 Produto C (resol de fenol - formaldeído com um r -
cio molar F:F de 2,5 :1) (400g) foi dissolvido em aceto-
na (100ml) e agitação continuamente enquanto o ceteno,
gerado localmente com uma lâmpada de ceteno, era passado
durante 6 horas a 0,5 mole por hora. O produto foi ex-
traído para dentro do acetato de etilo, lavado diversas
10 vezes com água, depois com ácido diluido e finalmente, ou-
tra vez com  gua. A camada orgânica foi seca e o solven-
te removido sob vácuo. Foi obtido um valor de saponifi-
cação de $6,3 \times 10^{-3}$ moles por grama.

15 PRODUTO V - PRODUTO C FORMILADO

Foi seguido o processo descrito para a preparação
do produto III, com excepção de o Produto C (200g) ser
utilizado em lugar do Produto B.

20 PRODUTO VI - PRODUTO D ACETILADO (USANDO-SE CETENO)

25 Produto D (90g) foi dissolvido em acetona 100 al
e agitado continuamente enquanto cetona (gerado localmen-
te por meio de uma lampada de ceteno) era passado durante
2 horas a um ritmo de 0,5 mole por hora. O produto foi
extraído em acetato, de etilo, lavado diversas vezes com
 gua, depois lavado com ácido diluido e depois de novo
lavado com  gua. A camada orgânica foi então seca e o
solvente removido sob vácuo.

30 PRODUTO VII - SALICILATO DE SALIGENINA

35 Cloreto de tionilo (1 mole) em diclorometano (400ml)
foi adicionado gota a gota e com agitação constante a uma
dispersão de salicilato de sódio (1 mole) em diclorometa-

22 JUL 1989

1 no (800 ml). A mistura foi agitada durante mais uma ho-
ra, depois deixada arrefecer até á temperatura ambiente
tendo-se o cuidado de evitar a absorção da humidade atmos-
férica. Esta solução foi então adicionada gota a gota e
5 com agitação vigorosa a uma solução de Produto A (1 mole)
e piridina (2 moles) em diclorometano (1200 ml). Depois
da adição ter sido completada, a mistura foi aquecida até
40°C, mantida a essa temperatura durante 10 minutos e de-
pois deixada arrefecer. A mistura de reacção foi depois
10 lavada diversas vezes com água e ácido diluído, até não
restarem vestígios de piridina. A fase orgânica foi en-
tão seca sobre sulfato de sódio anidro, filtrada e liber-
ta do solvente para se obter salicilato de saligenina,
com um rendimento de 60%.

15 PRODUTO VIII - DIACETATO DE SALIGENINA

Anidrido acético (82,3g, 0,806 mole) foi misturado
com piridina (130g) e Produto A (50g, 0,403 mole) adicio-
20 nado lentamente e com agitação e arrefecimento, para se
evitar que a temperatura excedesse 50°C. A mistura foi
deixada repousar de um dia para o outro à temperatura am-
biente e depois despejada num grande excesso de água fria.
Éter dietílico foi adicionado e o produto da reacção foi
25 extraído, lavado com água, depois com ácido clorídico a
1% e depois de novo com água. A camada orgânica foi se-
ca e o éter removido sob vácuo deixando um óleo amarelo pá-
lido.

30 PRODUTO IX - DIACETATO DE 2,6-DIMETILOL-P-CRESOL

O diacetato de dimetilol-p-cresol (DMPC) foi prepa-
rado fazendo-se reagir 3,4 g de dimetilol cresol com 4,8
g de anidrido acético em presença de 7,8 g de tetrahidro-
35 furano.

022/12.1989

1 Após 66 horas à temperatura ambiente, a solução de
reacção foi diluída com 5 g de dicloreto de metileno, de-
pois lavada diversas vezes com 15 ml de água fria. Uma ca-
5 mada orgânica de cerca de 10 g foi seca com 2 g de sulfa-
to de sódio anidro.

PRODUTO X - DIACETATO DE 2,6-DIMETIOL-PARA CRESOL (DMPC)
UTILIZANDO-SE DICETENO

10 Um vaso de reacção foi carregado com 3,4 g (0,02 mo-
le) de DMPC em 5 g de tetra-hidrofurano e 0,1 g de aceta-
to de sódio anidro. Depois destes ingredientes serem car-
regados no reactor, 3,4 g (0,04 mole) de diceteno foram
15 adicionados. Esta mistura foi agitada enquanto se man-
tinha a 25° - 35°C por meio de um banho de água, durante
cerca de 4 horas. No fim desse tempo, a mistura de reac-
ção estava praticamente homogénea, o produto resultante
era o éster di(acetoacético) de DMPC.

20 PRODUTO XI - FORMATO DE SALIGENINA.

Formato de saligenina foi produzido por meio da ra-
acção de saligenina com formato de metilo. Assim, 5,0 g
de saligenina e 20 g de formato de metilo, juntamente com
25 0,1 g de imidazola, foram carregados num frasco reactor
que estava equipado com uma barra de agitação. A mistu-
ra foi deixada descansar à temperatura ambiente durante
dois dias.

30 Um vácuo suave foi então aplicado à mistura de re-
acção à temperatura ambiente, ao mesmo tempo que a mistu-
ra era agitada utilizando-se a barra agitadora, para re-
tirar os voláteis. O rendimento do produto não volátil
foi de 6,3 g, um ganho de 1,3 g em comparação com o ga-
35 nho teórico possível de 2,5 g. O formato de metilo recu-

(22/02/1989)

1 perado foi devolvido ao frasco e o conteúdo deste foi dei-
xado em repouso três dias à temperatura ambiente (da sa-
la). Os voláteis foram então separados até o peso do
5 frasco se manter constante. O rendimento de produto não
volátil, molhado sólido, foi de 6,8 g, para um ganho to-
tal de 1,8 g. Partindo-se do princípio de que não houve
reações secundárias, isto representou uma conversão de
aproximadamente 70%.

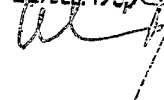
10 Quando tratada uma amostra com solução cáustica a
20% em N,N-dimetil acetamida, essa amostra de produto tor-
nou-se heterogênea e eventualmente separou-se em camadas.
A camada superior era cor de âmbar e tinha aproximadamente
15 o dobro da camada inferior. A camada inferior era quasi
incolor. A camada superior tinha uma consistência seme-
lhante à de um melaço médio para barrar crepes.

EXEMPLOS DE COMPOSIÇÕES DE ACORDO COM O EXEMPLO

20 Nos exemplos seguintes, em que a dureza Shore D da
geleia é referida aquela foi medida utilizando-se o medi-
dor de dureza Shore D Bareiss (Bareiss AG, 7938 Oberdis-
dingen. Alemanha) conforme descrito na norma DIN 58 505
(Norma ISO R 868). Obteve-se um tempo de gelificação a-
25 proximado misturando-se 4,0 gramas do esterificado fenó-
lico com quantidades adequadas de material alcalino e á-
gua (onde utilizada) e observando-se o tempo gasto para
se formar a geleia. Quando nada fôr dito em contrário,
as observações foram feitas a uma temperatura ambiente
30 de cerca de 20°C.

EXEMPLO 1

35 10g de Produto IV (Produto C, acetilado) foram mistura-
dos com 5 ml de solução de hidróxido de potássio a 45%.



1 Isso deu um tempo de gel de 30 segundos e uma dureza, após
26 horas a 20°C de 45-50. Para fins de comparação, 10,0
5 g de Produto C contendo 1,8 g de água foram misturados
com 3,2 ml de solução de hidróxido de potássio aquoso a
70% e 3 g de triacetina. Isto deu um tempo de gel de a-
proximadamente 24 horas e uma dureza de menos que 10 após
170 horas.

10 O tempo de gelificação mais rápido e a dureza au-
mentada do éster de acetato do Produto C relativamente
ao Produto C com éster separado, mostra as vantagens do
produto de acordo com o invento sobre o produto de acor-
do com a técnica anterior.

15 EXEMPLO 2

20 4,0 g de éster acetato do Produto C (Produto IVa)
misturados com 1,0g de óxido de cálcio e 1 g de água for-
neceu um tempo de gel de 30 segundos e uma dureza de 75
após 170 horas a 20°C.

25 Em comparação, foi difícil agitar óxido de cálcio
numa mistura de Produto C e triacetina, uma vez que se
produziram pequenos coágulos. Obteve-se um produto não
homogeneo contendo coágulos de geleia na resina líquida.

30 O presente invento mostra a vantagem de os alcalis
de metal alcalino terroso poderem ser usados para produ-
zirem produtos úteis. De facto o material gelificado
produzido neste exemplo apresenta uma dureza maior do que
a apresentada no Exemplo I e pensa-se que isso se deve,
em parte a alguma espécie de interacção electrónica en-
tre o metal bivalente e os grupos hidroxil dos compostos
fenólicos. Isto parece induzir um acoplamento extra en-
35 tre as moléculas de resina fenólica, efectuando por isso

022 DEZ 1989

1 uma geleia mais dura.

EXEMPLO 3

5 4g de monoacetato de saligenina (Produto I) foram misturados com 0,67 g de óxido de cálcio e foram-lhe adicionados 0,5 g de água. Um tempo de gel, de 60 segundos foi obtido, bem como uma dureza de 34 após 144 horas.

10 Este composto modelo devido ao seu baixo rácio F:F e peso molecular relativamente fraco, não seria de esperar que formasse um produto gelificado apenas através das reacções dos grupos metilol. Utilizando-se óxido de cálcio como agente de cura alcalino, obtem-se uma resistên-
15 cia de gel apreciável ilustrando de novo a vantagem de se empregarem alcalis de metal bivalente.

EXEMPLO 4

20 4,0 g de acetato éster de Produto C (Produto IVa) misturados com 0,77 g de óxido de magnésio e 1 g de água, forneceram um tempo de gel de 10-12 horas mas tiveram uma dureza de 65-70 após 170 horas a 20°C.

25 A eleva dureza do produto indica uma vez mais uma contribuição das interacções electrónicas do metal bivalente e dos grupos hidroxil dos materiais fenólicos. Os Exemplos 2 e 4 ilustram uma importante característica do invento a qual é a capacidade de ajustar a reactividade
30 do sistema empregando diferentes alcalis como agentes de cura, embora mantendo, ao mesmo tempo um produto com uma dureza útil.

EXEMPLO 5

35 4,0 g de formato éster do Produto C (Produto V) misturados com 0,75 g de óxido de cálcio e 0,5 g de água

22.07.1989

61730

Ref: SJW/6170

deram um tempo de gel de 1 minuto e uma dureza de 75-80 após 96 horas a 20°C.

A comparação com o Exemplo 2 mostra que a referida função do éster pode ser variada sem comprometer a dureza da geleia produzida.

EXEMPLO 6

4 g de acetato ester de Produto C (Produto IVc) misturados com 1,5 g de óxido de cálcio e quantidades variáveis de água.

ÁGUA ADICIONADA	TEMPO DE GEL
0,28 g	30 segundos
0,036 g	45 minutos

O presente invento permite que a reactividade do sistema seja variada por meio da adição de água ou outro solvente polar adequado.

EXEMPLO 7

4g de formato éster do produto B (produto III) misturada com 1,5g de 2,4,6 - tris(dimetil aminoetil) fenol deram um tempo de gel de 2-3 minutos e uma dureza de 60 após 72 horas.

Numa experiência diferente, 4g do Produto III foram misturados com 1,5 ml de uma solução de amoníaco a 35% (aquosa). A mistura da reacção durou 1 minuto a 20°C com temperatura moderada para formar um gel macio.

61730

Ref: SJW/6170

22 JUL 1989
[Signature]

1 EXEMPLO 8

5 4g de metacrilato de saligenina (Produto II) misturado com 0,58g de óxido de cálcio seguidos por 0,5g de água deram um tempo de gel de 30 segundos e 3 minutos, respectivamente.

10 O grau de esterificação pode ser usado para variar as propriedades do sistema, conforme seja necessário.

EXEMPLO 10

15 O quadro 1 ilustra o aperfeiçoamento na resistência à extração por meio de água, obtida da resina gelificada através da utilização das composições de acordo com o invento, em contraste com uma resina alcalina de fenol-formaldeído da técnica anterior curada de maneira típica com um éster convencionai.

20 Ao executarem-se os ensaios as amostras do material ensaiado foram gelificadas e deixadas curar durante 10 dias a 20°C, após o que foram moidas e peneiradas para fornecerem pós dentro da casa dos 300 a 600 microns. Os pós foram depois agitados em 100 ml de água desionizada e levados a refluxo durante 3 horas. Ao fim desse tempo
25 o material pulverizado foi extraído por filtração, pesado num cadinho de filtro de vidro, sedimentado, tareado e seco até um peso constante a 100°C. As amostras foram então de novo extraídas de forma semelhante, mas substituindo-se a água por cetona.
30

35 A resina 1 era uma resina de fenol-formaldeído catalizada com KOH- com um rácio molar F:F de 2,0:1, um rácio molar K:F de 0,745:1 e um conteúdo de sólidos de 63,5% em peso. A primeira entrada no quadro que se segue

61730

Ref: SJW/6170

22.12.1989

1

é apenas para fins de comparação e emprega triacetina
(30 gramas em 100 gramas de resina) como agente de cura.

5

A segunda entrada mostra a melhoria trazida pelo empre-
go da mesma resina de acordo com o invento, utilizando
diacetato de saligenina em lugar de triacetina como agente
de cura.

10

15

20

25

30

35

Mod. 71-10000 ex. - 89/07

61730

Ref: SJW/6170

22.07.1989

35	30	25	20	15	10	5	1
RESINA	PESO	BASE	ÉSTER	QUANT ÉSTER	% EXTRACTO ÁGUA	% EXTRACTO ACETONA	
Resina I	10g	KOH	Triacetina	3g	60,2	5,3	
(tempo de gel = 8-10 minutos, dureza = 50-55 após 96 horas a 20°C)							
Resina I	10g	KOH	Diacetato Saligenina	3g	55,6	4,0	
(tempo de gel = 10 minutos, dureza = 60-65 após 240 horas a 20°C)							
Resina I	10g	KOH	Salicilato			sem	
(tempo de gel = 2 dias, dureza = 60 após 240 horas a 20°C)							
			Saligenina	4,1g	48,1	Resultado	
Produto IVA	10g	CaO (4g)	-	-	30,2	3,2	
(Tempo de gel = 10 segundos, dureza = 70-80 após 96 horas a 20°C)							
Produto IVA	10g	CaO (3g)	-	-	34,0	sem	
(Tempo de gel = 10 segundos, dureza = 70-80 após 96 horas a 20°C)							
Produto VI	10g	CaO (4g)	-	-	42,2	3,1	
(Tempo de gel = 20 segundos dureza = 70-80 após 96 horas a 20°C)							

61730

Ref: SJW/6170

62.12.1989

EXEMPLO 11

Neste exemplo o diester Produto IX, foi avaliado como um reticulador para uma resol fenólica alcalina. Provou ser muito eficaz.

Assim, 3,4g da resina Produto E foram misturados com 1,0g de água e 0,6g de solução de KOH a 45%, arrefecidos até à temperatura ambiente e depois rapidamente misturados com 1,0g de Produto IX. Essa mistura ficou imóvel em cerca de 30 segundos à temperatura ambiente.

EXEMPLO 12

Uma resina alcalina de fenol-formaldeído foi produzida de acordo com os ensinamentos da Patente US 4.474.904. Esta resina era caracterizada por um rácio molar formaldeído/fenol de 1.8 um rácio molar de potássio/fenol de 0,63 e um conteúdo de sólidos de 50% em peso.

V22.02.1989

1 0,6g da solução de diacetato de 2,6-dimetilol-cresol obti
da no Produto IX, com uma concentração de cerca de 50% fo
ram evaporados com um jacto de ar para produzirem 0,3g,
5 de residuo oleoso. A este residuo foi adicionado 1,2g
de resina alcalina de fenol-formaldeido acima descrita.
A resina gelificou imediatamente.

EXEMPLOS DE APLICAÇÃO

Exemplo de aplicação 1 - Revestimento de superfície em 2 Partes

15 4,0 g de acetato de éster do produto C. (Produto IVe) fo
ram misturados com 0,77g de óxido de magnésio e 1 ml de
água e a mistura foi imediatamente pincelada sobre super
fícies de madeira e de aço liso. O material residual não
gelificou durante 10 horas a 20°C mas o revestimento pro
duzido tinha alcançado uma dureza de 2B após 24 horas e
de HB após uma semana a 20°C.

EXEMPLOS DE APLICAÇÃO 2- REVESTIMENTO DE SUPERFICIE CURA- DO COM HUMIDADE

25 4,0g de acetato de éster de Produto C (Produto IVc), que
foi substancialmente desidratado, foram misturados com
0,75g de óxido de cálcio e espalhados sobre superfícies
de madeira e aço liso e deixados repousar numa atmosfera
de elevada humidade à temperatura ambiente. Embora o ma
terial em bruto estivesse ainda liquido passados 3 dias,
30 o revestimento tinha endurecido até um acabamento opaco
lustroso após 10 horas a 20°C. Na superfície de aço li
so, o revestimento atingiu uma dureza de lápis de HB após
24 horas e após uma semana a 20°C excedia H.

EXEMPLO DE APLICAÇÃO 3 - NUCLEOS PARA FUNDIÇÃO CURADOS COM HUMIDADE

22.11.1989

1 15g de acetato éster do Produto D (praticamente desidra-
tado mas, contendo 18% de acetona) (Produto VI) foram
misturados com 1Kg de areia de sílica Chelford 50 num mis-
turador de areia para núcleos laboratorial. Ridsdale du-
5 rante 30 minutos 4,5g de óxido de cálcio foram adiciona-
dos e misturados durante 1 minuto. A mistura foi compri-
mida numa caixa de compressão de núcleos AFS verde, equi-
pada com placas perfuradas.

10 Um gerador de vapor foi empregue com vácuo aplica-
do à placa de fundo, para sugar o vapor de água através
do núcleo. Depois de se passar o vapor durante 30 segun-
dos, o núcleo foi endurecido suficientemente para permi-
tir a sua retirada do molde. O núcleo era quente ao to-
15 que de forma que a cura foi também acelerada pelo calor.
Depois de repousar durante 2 horas a 20°C, o núcleo ti-
nha uma resistência à compressão de 250 KN/m².

20 Embora se reconheça que a resistência é fraca pe-
los padrões convencionais, serve para ilustrar que o
princípio da cura pela água é válido, confirmado pelo
Exemplo 6 e o revestimento de superfície do exemplo 2.
A mistura tinha endurecido e secado após 30 minutos a
20°C, de modo que já não era utilizável largamente devi-
25 do à evaporação da acetona. Um núcleo produzido por meio
desta técnica foi imerso em água fria durante 1 hora.
Embora amolecesse ligeiramente, reteve a sua forma, indi-
cando assim que um grau significativo de cura tinha sido
conseguido.

30 EXEMPLO DE APLICAÇÃO 4 - LIGAÇÃO REFRACTÁRIA

35 As amostras seguintes de material gelificado foram
submetidas a análise gravimétrica térmica a 750°C em
atmosfera de ar e de azoto. Os resultados são apresenta-
dos no Quadro seguinte.

61730

Ref: SJW/6170

22.07.1989

Composição	T G A a 750°C					Rendimento carbono no resíduo Teórico N ₂
	% no ar	Resíduo inorgânico Teórico %	% Carbono restante no ar	% em N ₂		
Acet.Prod.IVb 4,0g						
KOH 50% 1,4g	25,9	17,6	8,3	43,3		25,7
Acet.Prod.IVb 4,0g						
CaO 0,4g						
Água 0,5g	42,3	9,1	33,2	45,3		36,2
Form.Prod.V 4,0g						
CaO 0,75g						
Água 0,5g	16,1	12,0	4,1	51,9		39,9
Form.Prod.V 4,0g						
MgO 0,5g						
Água 0,5g	22,0	11,1	10,9	54,4		31,1

61730

Ref: SJW/6170

12267-1989

O formato éster comportou-se da forma esperada, dando principalmente $MgO \cdot 3H_2O$ e CaO como residuo de cinza quando pirolizado ao ar. O acetato éster com CaO deu rendimentos de carbono semelhante no ar e no azoto. Este facto é de grande importância na aplicação do invento para a fabricação de refractários, electrodos revestidos a carvão, etc.

Foi preparada uma mistura utilizando-se

85g de magnésio

15g de grafite

10g de Produto IVb (acetato éster)

e comprimida numa forma de tijolo cilíndrico a 2 t/polegada². A forma resultante foi deixada curar à temperatura ambiente durante 24 horas e depois pós-curada por fases num forno, durante 66 horas a 100°C seguidas de 24 horas a 150°C. As amostras foram então aquecidas numa fornalha de mufla a 850°C durante 5 horas para produzirem um material refractário.

As amostras eram semelhantes, na sua aparência, a tijolos feitos de uma solução de resina "novolak" em etileno glicol misturado com hexamina (hexametilenotetramina) e curadas com o calor.

A vantagem dos ésteres resol fenólicos de acordo com o invento é que o tijolo, no estado de não submetido ao fogo, é mais estável e mais forte do que um tijolo baseado no sistema "novolak"/glicol.

EXEMPLO DE APLICAÇÃO 5 - ESPUMA

62.17.1989

1 4,0g de formato éster do Produto C foram misturados com
0,5g de óxido de magnésio, 0,1g de agente tensio-activo
5 DO193 (um produto comercializado por Dow Corning Corporation que se julga conter um polímero de glicol silicó-
ne) e 1g de Arcton II ("Aroton" é uma marca registada, que é um agente insuflante de clorofluorcarbono comercializado pela IOI Chimicale & Polimers Ltd). Finalmente,
10 foram adicionados 0,5g de água. Passados 30 segundos ocorreu uma reacção exotérmica, a mistura transformou-se em creme e espuma e pouco depois gelificou. Após repouso, verificou-se que a espuma tinha uma densidade de 200 Kg/m³, era forte e continha algumas células fechadas.

15 EXEMPLO DE APLICAÇÃO 6 - AUTO-CURA

Uma pequena forma cilíndrica foi produzida com a composição do Exemplo 4 e deixada curar durante 6 semanas a 15-20°C. Forneceu uma resistência à compressão de 9,900 libras por polegada quadrada, quando ensaiada num
20 tensómetro. Monsanto. O produto apresentava uma boa estabilidade dimensional e revelou-se útil para aplicações de moldagem em que as fenólicas convencionais tratadas com ácido são vulgarmente usadas.

25 EXEMPLO DE APLICAÇÃO 7 - MISTURA PARA NÚCLEO DE FUNDIÇÃO

30g de Resina 1 (ver Exemplo 10 mais acima) foram misturados com 2000g de areia de sílica Chelford 50 seca (em que 50 é o número AFS de finura) a 18°C num Misturador Kenwood Chief de alta velocidade, durante 60 segundos 9g de Produto B muito acetilado (este tinha sido preparado de acordo com o processo apresentado para o Produto IVB, acima descrito, com excepção para o facto de os reagentes usados serem Produto B (135g), piridina
35 (22ml) e anidrido acético (270g), foram adicionados a uma mistura de areia/Resina 1 e misturados durante 45 segundos. A mistura foi então descarregada e imediatamente transformada em espécimens para ensaios de compressão AFS, utilizando-se um compressor normal e tubos de pre-

22.02.1989

1 cisão. (Os especimens de ensaio são cilindros com 2 po-
legadas de diâmetro e 2 polegadas de altura, comprimidos
três vezes com um pêso de 14 libras deixado cair de uma
5 altura de 2 polegadas). Depois foram armazenadas a
20°C/50% de humidade relativa e passada 1 hora e 24 horas,
as resistências à compressão dos especimens de ensaio fo-
ram respectivamente medidas como sendo de 1085 KNm^{-2} e
3945 KNm^{-2} .

10 EXEMPLO DE APLICAÇÃO 8 - UTILIZAÇÃO COMO PROPULSOR DE
REVESTIMENTO

15 Seguindo, de uma forma geral, o procedimento usado
para a preparação do Produto C, foi preparada uma resina
com uma viscosidade maior do que a do Produto C, com o
objectivo de se formar uma resina que, quando curada, ti-
vesse um ponto de fusão na casa dos 220°F a 240°F (104° a
116°C). essa resina foi então convertida ao acetato és-
ter e substancialmente desidratada. O ester da resina
20 foi depois misturado durante cerca de 30 minutos com a-
reia na proporção de cerca de 2% em pêso do éster de re-
sina tomando-se como base o pêso da areia.

25 O produto foi revestido com areia por meio de um
ligante que podia ser activado em contacto com uma solu-
ção alcalina. É útil para melhorar as características
de formação subterrânea que tenha por finalidade, por
exemplo, aumentar a permeabilidade e assim a produtivida-
de de um poço situado numa formação subterrâneas.

30 Em utilização, a areia revestida é colocada no lo-
cal ou junto do local da formação e depois é deixada cu-
rar. A cura é efectuada, fazendo-se passar, em contacto
com a areia revestida, uma solução de um material básico
35 apropriado como seja, por exemplo, hidróxido de sódio,

61730

Ref: SJW/6170

22.12.1989

1 hidróxido de cálcio ou semelhantes. Em vez de grânulos
de areia, o núcleo do propulsante pode ser um material
de alta compressão, como sejam esferas de vidro especial-
mente fabricadas com essa finalidade.

5 O depósito do primeiro pedido para o invento acima
descrito foi efectuado na Grã-Bretanha em 22 de Dezembro
de 1988 sob o nº. 8829984.7

10 - R E I V I N D I C A Ç Õ E S -

1ª. - Processo para a preparação de uma composição
de resina fenólica curada caracterizado pelo facto de com-
preender

15 (1) um composto fenólico esterificado contendo um
ou mais grupos hidroxil fenólico e/ou um ou mais grupos
hidroxil fenólica esterificado e ainda contendo um ou
mais grupos metilol esterificado posicionado orto e/ou
para relativamente a um grupo hidróxil fenólico ou grupo
20 hidroxil fenólico esterificado,

(2) uma composição de resina de resol fenólica não
esterificada, e

25 (3) uma base,
que na presença de água e/ou outro solvente plar sofre
uma reacção para produzir uma composição de resina fenó-
lica curada.

30 2ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, ca-
racterizado pelo facto de o composto fenólico esterifica-
do ser um fenol mononuclear tendo um anel aromático ao
qual está ligado pelo menos um grupo hidroxil fenólico,
ou um seu éster contendo pelo menos um grupo hidroxil fe-
35

22 JUL 1989

1 nólico esterificado que contém ainda um ou mais grupos me
tilol esterificado ligado ao anel aromático numa posição
orto e/ou para relativamente ao grupo hidroxil fenólico
ou grupo hidroxil fenólico esterificado.

5 3ª. - Processo de acordo com a reivindicação 2, ca-
racterizado pelo facto de o composto fenólico esterifica-
do ser seleccionado de entre os metilol-fenol substituí-
do, o-cresol, m-cresol, p-cresol, 3,5-xilen-1-ol, resor-
cinol, floroglucinol, bisfenol e pirogalol esterificados
10 e suas misturas e ésteres dos mesmos em que o grupo hi-
droxilo fenólico ou pelo menos um dos grupos hidroxilo
fenólico é esterificado.

15 4ª. - Processo de acordo com a reivindicação 3, ca-
racterizado pelo facto de o composto fenólico esterifica-
do ser seleccionado de entre os 2-acetiloximetil fenol,
2-metacrililoiloximetil fenol, 2-saliciloiloximetil fenol,
acetato de 2-acetiloximetil fenol, 2,6-diacetiloximetil
20 p-cresol, acetato de 2,6-diacetiloximetil p-cresol, 2,6-
-diacetoacetiloximetil p-cresol, 2,4,6-triacetiloximetil
fenol, acetato de 2,6-diacetiloximetil fenol e diacetato
de 2,2',6,6'-tetracetiloximetil Bisfenol A e diacetato
de 2,2',6,6'-tetracetiloximetil Bisfenol A.

25 5ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, ca-
racterizado pelo facto de o composto fenólico esterifica-
do compreender um produto derivado da reacção de conden-
sação que contém um grupo metilol esterificado, obtido
30 pela reacção de duas ou mais moléculas de um fenol mono-
nuclear com um ou mais moléculas de um aldeído ou cetona
reactivos ao fenol, em que o referido derivado contém um
ou mais grupos hidroxilo fenólicos e/ou um ou mais gru-
pos hidroxilfenólicos esterificados e contém um ou mais
35 grupos metilol esterificados posicionados orto e/ou para

61730

Ref: SJW/6170

22.07.1989

relativamente a um grupo hidroxilfenólico ou um grupo fenólico esterificado.

6ª. - Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo facto de o composto fenólico esterificado compreender um produto derivado de uma reacção de condensação que contém um grupo metilol esterificado, obtido por meio da reacção de formaldeído e de um fenol mononuclear escolhido de entre os fenol, o-, m- ou p-cresol, 3,5- xilen-m-ol, resorcinol, floroglucinol e pirogalol, ou uma sua mistura em que o referido derivado conte um ou mais grupos hidroxil fenólicos e/ou um ou mais grupos hidroxil fenólicos esterificados e conter um ou mais grupos metilol esterificados posicionados orto e/ou para relativamente a um grupo hidroxil fenólico esterificado.

7ª. - Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo facto de o composto fenólico esterificado ser uma resina resol de fenol-formaldeído esterificada ou parcialmente esterificada.

8ª. - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 a 7, caracterizado pelo facto de o composto fenólico esterificado conter um ou mais grupos acetiloximetilo ou grupos formiloximetilo posicionados orto e/ou para relativamente a um grupo hidroxil fenólico ou hidroxil fenólico esterificado.

9ª. - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo facto de a base ser um sal alcalino seleccionado de entre os óxidos e hidróxidos de lítio, sódio, potássio, cálcio e magnésio.

10ª. - Processo para a preparação de uma composição de resina fenólica curada de acordo com as reivindicações

22.12.1989

1 dicações caracterizado pelo facto de compreender:

5 (1) um composto fenólico esterificado que compre-
ende um produto derivado de uma reacção de condensação
que contém um grupo metilol esterificado, obtido por
meio da reacção de duas ou mais moléculas de um fenol mo-
nonuclear com uma ou mais moléculas de um aldeído ou ce-
10 tona reactivo ao fenol, em que o referido derivado con-
tém um ou mais grupos hidroxil fenólicos e/ou um ou mais
grupos metilol esterificado, posicionados orto e/ou para
relativamente a um grupo hidroxil fenólico hidroxil fe-
nólico esterificado, e

15 (2) uma base,
que na presença de água e/ou outro solvente polar sofre
uma reacção para produzir uma composição de resina fenó-
lica.

20 11ª. - Processo de acordo com a reivindicação 10,
caracterizado pelo facto de o composto fenólico esterifi-
cado compreender um produto derivado da reacção de conden-
sação que contém um grupo metilol esterificado, obtido
por meio de reacção de formaldeído e de um fenol mononu-
25 clear seleccionado de entre os fenol, o-, m- ou p-cresol,
3,5-xilen-ol, resorcinol, floroglucinol e pirogalol, em
que o referido derivado contém um ou mais grupos hidroxil
fenólico e/ou um ou mais grupos hidroxil fenol esterifi-
cados e contém um ou mais grupos metilol esterificados,
30 posicionados orto e/ou para relativamente a um grupo hi-
droxil fenólico ou a um grupo hidroxil fenólico ou hidro-
xil fenólico esterificado.

35 12ª. - Processo de acordo com a reivindicação 11,
caracterizado pelo facto de o composto fenólico esteri-
ficado ser uma resina resol de fenol-formaldeído esteri-

22.07.1989

1 cada ou parcialmente esterificada.

5 13ª. - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 a 12, caracterizado pelo facto de o composto fenólico esterificado conter um ou mais grupos acetiloximetilo ou formiloximetilo posicionados orto e/ou para relativamente a um grupo hidroxil fenólico ou hidroxil fenólico esterificado.

10 14ª. - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 a 13, caracterizado pelo facto de a base ser seleccionada de entre os óxidos de cálcio, hidróxido de cálcio, óxido de magnésio e hidróxido de magnésio.

15 15ª. - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 a 14, caracterizado pelo facto de uma base substancialmente anidra e um composto fenólico esterificado substancialmente anidro serem misturados um com o outro, para formarem uma mistura que sofre uma reacção
20 para formar uma composição de resina fenólica curada a quando do seu ulterior tratamento com humidade.

25 16ª. - Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo facto de se preparar uma mistura homogénea substancialmente anidra de material refractario granular, base e composto fenólico esterificado se enformar numa caixa de molde ou machos ventilada e em seguida se fazer passar para dentro da mistura enformada, vapor de água, através de uma mistura numa caixa de molde ou machos ventilada o que faz com que a base e o composto fenólico esterificado reajam entre si para formarem uma resina fenólica curada que liga o material refractário granular.

30
35 17ª. - Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo facto de uma mistura de base homogénea

122 JUL 1989

1 substancialmente anidro e um composto fenólico esterifi-
cado serem aplicados sob a forma de revestimento, a um
substrato e se deixar o substrato revestido repousar nu-
5 ma atmosfera húmida durante um espaço de tempo suficien-
te para possibilitar que a base e o composto fenólico es-
terificado reajam em presença da humidade, para produzi-
rem uma composição de resina fenólica curada.

10 18ª. - Processo de acordo com a reivindicação 15,
caracterizado pelo facto de se preparar uma mistura de ba-
se, composto fenólico esterificado e agente expensor, se
adicionar então água à mistura e esta ser feita espumar
para produzir uma espuma fenólica curada.

15 19ª. - Processo de acordo com qualquer uma das rei-
dicações 10 a 14, caracterizado pelo facto de se misturar
um composto fenólico esterificado substancialmente anidro
com material refractário granular e a mistura resultante
ser então tratada com uma solução aquosa da base, pelo
20 que o composto fenólico esterificado e a base reagem con-
juntamente para formarem uma composição de resina fenóli-
ca curada que liga o material refractário granular.

25 20ª. - Processo para a preparação de uma composição
de resina fenólica curada, de acordo com as reivindica-
ções anteriores caracterizado pelo facto de se utilizar
um precursor químico de uma resina fenólica, um fenol mo-
nonuclear esterificado ou éster fenólico contendo um ou
mais grupos hidroxil fenólicos ou hidroxil fenólicos es-
30 terificados, e um ou mais grupos metilol esterificados
posicionados orto e/ou para relativamente a um grupo hi-
droxil fenólico ou hidroxil fenólico esterificado, for-
mando o referido fenol mononuclear esterificado ou éster
de fenol, uma resina fenólica, ao reagir com o composto
35 básico de um metal alcalino terroso em presença de água

22 JUL 1989

1 e/ou outro solvente polar.

5 21ª. - Processo para a preparação de uma composição de resina fenólica curada, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo facto de o composto de metal alcalino terroso ser seleccionado de entre óxido de cálcio, hidróxido de cálcio, óxido de magnésio e hidróxido de magnésio.

10 22ª. - Processo para a preparação de uma composição de resina fenólica curada com um conteúdo reduzido de iões inorgânicos de acordo com as reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de compreender

15 (1) um composto fenólico esterificado que compreende um produto derivado de uma reacção de condensação que contém um grupo metilol, obtido por meio da reacção de duas ou mais moléculas de fenol mononuclear com uma ou mais moléculas de aldeído ou cetona reactivos, do fenol, em que o referido derivado contém um ou mais grupos hidroxil fenólicos e/ou um ou mais grupos hidroxil fenólicos esterificados e contém um ou mais grupos metilol esterificados posicionados orto e/ou para relativamente a um grupo hidroxil fenólico ou hidroxil fenólico esterificado,
20 e
25

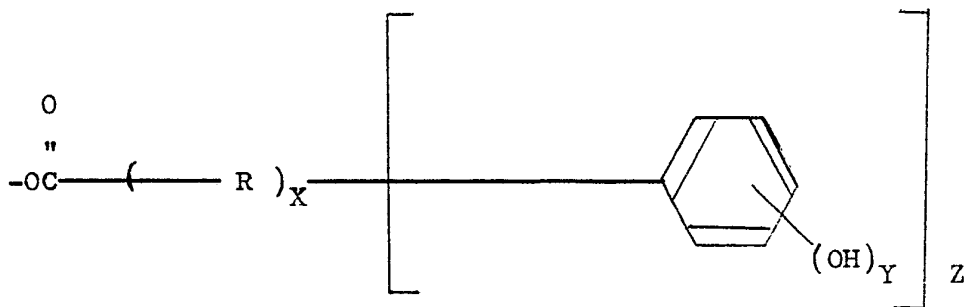
(2) uma base de Mannich.

30 23ª. - Processo de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo facto de a base de Mannich ser 2,4,6-tris (dimetilaminometil) fenol.

35 24ª. - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 22 ou 23, caracterizado pelo facto de o com-

posto fenólico esterificado ser uma resina resol de fenol-formaldeído, pelo menos parcialmente acilada ou pelo menos parcialmente formilado.

25ª. - Processo para a preparação de uma composição de resina fenólica curada, de acordo com as reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de um derivado de um produto de reacção de condensação ser obtida pela reacção de duas ou mais moléculas de um fenol mononuclear seleccionado de entre fenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, 3,5-xilen-1-ol, resorcinol, floroglucinol e pirogalol com uma ou mais moléculas de um aldeído ou cetona reactivo com o fenol, derivado esse que contem um ou mais grupos hidroxil fenólicos e/ou um ou mais grupos hidroxil fenólicos esterificados e contém igualmente um ou mais grupos metilol esterificados ligados orto e/ou para um grupo hidroxil fenólico ou hidroxil fenólico esterificado, em que um ou mais dos grupos metilol esterificados contém um grupo éster ácido carboxílico seleccionado de entre formato, acetato, acetoacetato, acrilato, propilato, lactato, crotonato, metacrilato, butirato, isobutirato, caproato, caprilato, benzoato, toluato, p-aminobenzoato, cinamato, laurato, miristato, oxalato, succinato, fumarato, maleato, adipato, sebacato ou um grupo da fórmula



1 em que R é um grupo hidrocarbilo inferior linear ou ra-
y=1
mificado saturado, x=0 ou 1/a 3 e z=1 ou 2, de tal modo
que quando x=0, z=1, derivado esse que sofre um encadea-
5 mento na reacção com uma base em presença de água e/ou
outro solvente polar.

10 26ª. - Processo para a preparação de uma composi-
ção de resina fenólica caracterizado pelo facto de com-
preender

15 (1) um composto fenólico esterificado que contém
um ou mais grupos hidroxil fenólicos e/ou um ou mais gru-
pos hidroxil fenólicos esterificados e contém ainda um
ou mais grupos metilol esterificados posicionados orto
e/ou para relativamente a um grupo hidroxil fenólico ou
hidroxil fenólico esterificado,

20 (2) uma composição de resina resol fenólica não
esterificada, e

25 (3) uma base, que
em presença de água e/ou outro solvente polar sofre uma
reacção para produzir uma composição de resina fenólica
curada.

30 27ª. - Prprocesso de acordo com a reivindicação 26,
caracterizado pelo facto de o composto fenólico esterifi-
cado ser um fenol mononuclear com um anel aromático ao
qual se encontra ligado pelo menos um grupo hidroxil fe-
nólico, ou um seu éster contendo pelo menos um grupo hi-
droxil fenólico esterificado que contém ainda um ou mais
grupos metilol esterificados ligados ao anel aromático
numa posição orto e/ou para relativamente a um grupo hi-
35 droxil fenólico ou hidroxil fenólico esterificado.

02/17/1989

1 28ª. - Processo de acordo com a reivindicação 27,
caracterizado pelo facto de o composto fenólico esterifi-
cado ser seleccionado de entre metilol-fenol substitui-
do, o-cresol, m-cresol p-cresol, 3,5-xilen-1-ol, resorci-
5 nol, floroglucinol Bisfenol A e pirogalol esterificados
e ésteres dos mesmos em que o grupo hidroxil fenólico ou
pelo menos um dos grupos hidroxil fenólicos são esterifi-
cados.

10 29ª. - Processo de acordo com a reivindicação 28,
caracterizado pelo facto de o composto fenólico esterifi-
cado ser seleccionado de entre 2-acetiloximetil fenol,
2-metacrililoiloximetil fenol, 2-saliciloiloximetil, ace-
tato de 2-acetiloximetil, 2,6-diacetiloximetil p-cresol,
15 acetato de 2,6-diacetiloximetil p-cresol, 2,6-diacetoxi-
acetiloximetil p-cresol, 2,4,6-triacetiloximetil fenol,
acetato de 2,4,6-triacetiloximetil fenol, acetato de
2,6-diacetiloximetil fenol e diacetato de 2,2',6,6'-
20 -tetracetiloximetil Bisfenol A e 2,2',6,6' tetraceti-
loximetil Bisfenol A.

25 30ª. - Processo de acordo com a reivindicação 26,
caracterizado pelo facto de o composto fenólico esterifi-
cado compreender um produto derivado de uma reacção
de condensação que contém um grupo metilol esterificado,
obtido pela reacção de duas ou mais moléculas de um fe-
nol mononuclear com uma ou mais moléculas de aldeído ou
cetona reactivas ao fenol, em que o referido derivado con-
tém um ou mais grupos hidroxil fenólicos e/ou um ou mais
30 grupos hidroxil fenólicos esterificados e contém um ou
mais grupos metilol esterificados posicionados orto e/ou
para relativamente a um grupo hidroxil fenólico ou hi-
droxil fenólico esterificado.

66-19
22.12.1989

1 31^a. - Processo de acordo com a reivindicação 30,
caracterizado pelo facto de o composto fenólico esterifi-
5 cado compreender um produto derivado de uma reacção de
condensação que contém um grupo metilol por reacção de
formaldeído e um fenol mononuclear escolhido de entre fe-
nol, o-,m- ou p-cresol, 3,5 xilen-1-ol, resorcinol, flo-
roglucinol, pirogalol ou suas misturas, em que o referi-
do derivado contém um ou mais grupos hidroxil fenólicos
10 e/ou um ou mais grupos hidroxil fenólicos esterificados
e contém um ou mais grupos metilol esterificados posicio-
nados orto e/ou-para em relação a um grupo hidroxil fe-
nólico ou hidroxil fenólico esterificado.

15 32^a. - Processo de acordo com a reivindicação 31,
caracterizado pelo facto de o composto fenólico esterifi-
cado ser uma resina resol de fenol-formaldeído parcial-
mente esterificada.

20 33^a. - Processo de acordo com qualquer uma das rei-
vindicações 30 a 32, caracterizado pelo facto de o com-
posto fenólico esterificado conter um ou mais grupos ace-
til-oximetilo ou formiloximetilo posicionados orto e/ou
para relativamente a um grupo hidroxil fenolico ou hidro-
25 xil fenólico esterificado.

30 34^a. - Processo de acordo com qualquer uma das rei-
vindicações 26 a 33, caracterizado pelo facto de a base
ser um sal alcalino escolhido de entre os óxidos e hidro-
xidos de lítio, sódio, potássio, cálcio e magnésio.

35 35^a. - Processo de resina fenólica caracterizado
pelo facto de compreender

(1) um composto fenólico esterificado que compre-
ende um produto derivado de uma reacção de condensação
que contém um grupo metilol esterificado, obtido por re-

022 JUL 1989

acção de duas ou mais moléculas de um fenol mononuclear com uma ou mais moléculas de um aldeído ou de uma cetona reactivos com o fenol, em que o referido derivado contém um ou mais grupos hidroxil fenólicos e ou um mais grupos hidroxil fenólicos esterificados e contém um ou mais grupos metilol esterificados posicionados orto e/ou para relativamente a um grupo hidroxil fenólico ou grupo hidroxil fenólico esterificado, e

(2) uma base,

que, em presença de água e/ou outro solvente polar sofre uma reacção para produzir uma composição de resina fenólica curada.

36ª. - Processo de acordo com a reivindicação 35, caracterizado pelo facto de o composto fenólico esterificado compreender um produto derivado de uma reacção de condensação que contém metilol esterificado obtido por reacção de formaldeído e um fenol mononuclear escolhido de entre fenol O-, m- ou p-cresol, 3,5-xilen-1-ol, resorcinol, floroglucinol e pirogalol, em que o referido derivado contém um ou mais grupos hidroxil fenólicos e/ou um ou mais grupos hidroxil fenólicos esterificados e contém um ou mais grupos metilol esterificados posicionados orto e/ou para relativamente a um grupo hidroxil fenólico ou hidroxil fenólico esterificado.

37ª. - Processo de acordo com a reivindicação 36, caracterizado pelo facto de o composto fenólico esterificado ser uma resina resol de fenol-formaldeído parcialmente esterificado.

38ª. - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 35 a 37, caracterizado pelo facto de o com-

61730

Ref: SJW/6170

1 posto fenólico esterificado conter um ou mais grupos acetiloximetilo ou formiloximetilo posicionados orto e/ou para relativamente a um grupo hidroxil fenólico ou hidroxil fenólico esterificado.

5 39ª. - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 35 a 38, caracterizado pelo facto de a base ser escolhida de entre óxido de cálcio, hidróxido de cálcio, óxido de magnésio e hidróxido de magnésio.

10 40ª. - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 26 a 39, caracterizado pelo facto de conter, adicionalmente, um agente expensor ou produto de espuma.

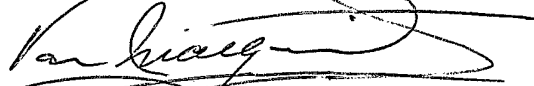
15 41ª. - Processo para a preparação de uma composição de resina fenólica de acordo com qualquer uma das reivindicações 26 a 39, caracterizado pelo facto de uma composição para moldagem de fundição compreender a mistura de uma quantidade maior de um material refractário granular e uma quantidade menor, eficaz para ligar o material granular refractário.

20 42ª. - Processo de acordo com a reivindicação 41, caracterizado pelo facto de conter, adicionalmente, um agente de acoplamento de silano.

25 Lisboa, 22 DEZ 1989

30 Por BORDEN (UK) LIMITED

O AGENTE OFICIAL



VASCO MARQUES LEITE

Agente Oficial

da Propriedade Industrial

Cartório - Arco do Concelho 61-3, 1.º-1100 Lisboa