



24

187835

24 JUN. 1949

**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**

MEMORIA DESCRIPTIVA

187835

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

EN

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 30, Rockefeller Plaza, Nueva York, N. Y., Estados Unidos de America, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE COMPOSICIONES RESINOSAS".-

Este invento se refiere a composiciones resinosas de propiedades mejoradas que les comunican especial utilidad en las artes plásticas, de revestimiento, de laminación y otras.

5

Por el invento se ofrece una composición resinosa que comprende el producto de reacción de un aldehído y una



187835

combinación amidógena monomérica que contiene no menos de
dos agrupaciones amidógenas, cada una de las cuales tiene
por lo menos un átomo de hidrógeno unido al átomo de nitró-
geno amidógeno, estando el producto de reacción modificado
5 con una combinación nitrógenada que es diferente de dicha
combinación amidógena monomérica, y que es un producto de
reacción polimérico lineal de: (a) epsilon-caprolactama y
(b) una combinación representada por la fórmula general



donde R es hidrógeno o un radical alquílico o monohidroxial-
kílico, empleándose (a) y (b) en la proporción de 1 mol. de
la primera por no menos de 1 mol. de la segunda, o productos
15 de reacción de aldehído de dicha combinación nitrógenada, o
unos y otros. El invento incluye también métodos de pre-
parar dichas composiciones resinosas y productos de las mis-
mas, por ejemplo un artículo laminado formable posteriormen-
te que comprende hojas superpuestas de material citroso im-
pregnadas y unidas entre sí con dichas composiciones resi-
20 nosas.

Dichos productos de reacción poliméricos lineales,
se preparan calentando juntos epsilon-caprolactama y una
combinación del género abarcado por la fórmula general ante-
rior, a temperatura superior a unos 110°C. y por debajo de
25 la temperatura de descomposición del producto de reacción
polimérico que forma, usando proporciones molares de dichos
reactivos.



187835

Los ingredientes usados en la preparación de dichos productos de reacción poliméricos lineales pueden emplearse en la proporción de 1 mol. de epsilon-caprolactama y de 1 mol. a 20 moles aproximadamente de una combinación o
5 mezcla de combinaciones de la clase abarcada por la fórmula general anterior, por ejemplo, amoniaco (anhidro), una alquilamina (monoalkilamina), tal por ejemplo, como n-butilamina, n-decilamina, etc, una dialkilamina, por ejemplo, dihexilamina, dioctilamina, etc, una alkanolamina (monoalkanolamina)
10 tal, por ejemplo, como etanolamina, isopropanolamina, etc, una dialkanolamina, por ejemplo, dietanolamina, di-n-butanolamina, etc. Entre los productos de reacción poliméricos lineales que pueden usarse para realizar el presente invento, figuran los que se componen virtualmente por completo de dichos productos de reacción lineales, y que tienen un promedio de peso molecular de no más de 2000, y más especialmente los que tienen un número medio de unidades de caprolactama por molécula que oscila desde un poco más de 2, (por ejemplo 2.5), generalmente por lo menos de unos 3 a 4, hasta unos 16.

20 Los radicales representados por R en la fórmula general, ^{anterior} pueden ser cualquier radical alquílico o monohidroxi-alquílico, y pueden ser los mismos o diferentes. Ejemplos ilustrativos de radicales alquílicos que pueden representar R en dicha fórmula, son: metilo, etilo, propilo, isopropilo,
25 n-butilo, isobutilo, sec-butilo, ter.-butilo, amilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo a octadecilo, inclusive, incluyendo cicloalkilo (por ejemplo, ciclohexilo).

Ejemplos ilustrativos de radicales monohidroxi-alkilos



187835

que pueden representar R en la fórmula I son: monohidroxi-
metilo, -etilo, -propilo, -isopropilo, -n-butilo, -isobutilo,
-sec.-butilo, -terc.-butilo, -amilo, -hexilo, -heptilo, -octi-
lo, -nonilo, -decilo a -octadecilo, inclusive incluyendo mono-
5 hidroxicicloalkilo (por ejemplo, monohidroxiciclohexilo, etc.).

Como es bien sabido, los aminoplastos son resinas
sintéticas derivadas de combinaciones amínicas (incluso imini-
cas) o amídicas (incluyendo imídicas) siendo un ejemplo típi-
co la resina de urea-formaldehído (referencia; Modern Plastics,
10 17, 2, 433, 1939). El presente invento se refiere particu-
larmente a la modificación de aminoplastos que son productos
de reacción de ingredientes que comprenden un aldehído, por
ejemplo, formaldehído, y una combinación amidógena monomérica
que contiene no menos de dos (por ejemplo, dos, tres, cuatro
15 o cualquier número, pero con preferencia solo dos o tres) agru-
paciones amidógenas cada una de las cuales tiene por lo menos
un átomo de hidrógeno (con preferencia dos) unido al átomo de
nitrógeno amidógeno. "Combinación amidógena", según se usa

20 aquí, y en las reivindicaciones anexas, se refiere a una com-
binación amínica o amídica, y más especialmente a una combi-
nación, salvo que se diga lo contrario que contiene no menos
de dos agrupaciones (amínicas o amídicas) amidógenas cada una
de las cuales tiene por lo menos un átomo de hidrógeno unido
al átomo de nitrógeno amidógeno. La urea y la melamina, son
25 ejemplos típicos de combinaciones amidógenas.

En la utilización comercial de aminoplastos en las
artes plásticas, de revestimiento y de laminación, es a menudo
necesario modificar el aminoplasto curable al calor (converti-



18

49

187835

ble al calor) o potencialmente curable al calor, incorporán-
dole un plastificante o ablandador, de manera que el amino-
plasto fluya debidamente en la composición particular de re-
vestimiento o laminación, o, en el caso de composiciones de
5 moldeo de aminoplastos que fraguan al calor, muestre buenas
características de fluidez plástica durante el moldeo. Por
ejemplo, si sobreviene durante la operación de moldeo una
fluidez plástica indebida o insuficiente, los artículos moldea-
dos pueden mostrar superficies rayadas u onduladas. Además
10 si la plasticidad de la composición de moldeo no es suficien-
te, la falta de homogeneidad física como resultado de gránulos
incompletamente amasados, caracteriza a menudo los cuerpos
moldeados, especialmente los macizos.

En composiciones moldeadas con relleno (por ejemplo
15 con relleno de celulosa) es también importante que el plasti-
ficador sea compatible a la vez con la celulosa y el amino-
plasto, por ejemplo, una resina de melamina-formaldehído, para
obtener artículos moldeados que tengan estabilidad dimensio-
nal óptima, y óptima resistencia al agrietamiento alrededor
20 de inserciones. Al impregnar, revestir y laminar compo-
siciones en las cuales el aminoplasto se utiliza en forma de
solución del mismo, es también importante que el plastifica-
dor o ablandador del aminoplasto sea soluble en el mismo di-
solvente en que se disuelve el aminoplasto y por razones eco-
25 nomicas es también deseable que este disolvente sea relativa-
mente barato.

También se siente hace tiempo en el arte de lamina-
ción la necesidad de un laminado de color claro en que el aglu-



187835

5 tinante de las láminas sea tal que comunique características de formabilidad posterior al artículo de hojas laminadas. Por ejemplo, al paso que muchas composiciones resinosas plásticas de melamina-formaldehído son adecuadas para una gran variedad de aplicaciones de servicio, según nuestro 5 leal saber y entender ninguna de las composiciones de esta clase que se conocían o se propusieron antes de nuestro invento, ha sido tal que un artículo laminado en que se usaban los aglutinantes anteriores, pudiera formarse posteriormente 10 con resultado satisfactorio en la forma deseada, esto es, en la forma de un forro de casco.

15 Al producir, por ejemplo, estructuras laminadas, v.gr. laminados llenos de papel y cañamazo, es también importante que el aglutinante de aminoplasto comunique óptimas características de fuerza de flexión al laminado, y que sea posible someter el artículo laminado a la acción de la sierra, del punzón, del taladro y otras operaciones de fabricación sin que se agriete, astille, rompa o sufra otro daño. Estas propiedades, y, en algunos casos, la capacidad de elaboración son también deseables en artículos aminoplásticos 20 moldeados cuando el relleno es del tipo finamente dividido, por ejemplo, alfa-celulosa. Es, pues, evidente que en muchos casos es deseable que el modificador del aminoplasto, pueda endurecer el aminoplasto curado de manera que pueda resistir eficazmente choques y tensiones repentinas. En 25 muchos casos, tal agente endurecedor, es ventajosamente uno que comunica además acción plastificante o ablandadora al aminoplasto curable al calor cuando toma su forma definitiva.



187835

En general, los plastificantes y agentes endurecedores, realizan varias funciones en una composición de moldeo. Los derivados de peso molecular más bajo, generalmente favorecen la fluidez y aumentan la plasticidad del producto, al paso que los componentes de peso molecular más alto actúan como agentes endurecedores.

Por lo anterior se verá que al utilizar aminoplastos plastificados (productos de reacción resinosos plastificados de formaldehído u otro aldehído con urea, tiourea, iminourea (guanidina) ditiandiamida, guanilurea, biguanida, melamina, guanillamina, mezclas de las mismas en cualesquiera proporciones, etc.) para moldear, impregnar, revestir, laminar, fundir u otras operaciones, es importante que el plastificador o ablandador, o el agente endurecedor, o uno y otro, tengan ciertas características. Las características particulares o combinación de las mismas deseadas en el plastificador, evidentemente variarán en cierta medida según la especial aplicación de servicio del aminoplasto plastificado, pero los siguientes son requisitos usualmente necesarios:

El plastificador debe mejorar la fluidez del aminoplasto curable al calor, o la pieza moldeada u otra composición que lo contenga, durante el moldeo u otro uso con preferencia sin retardar el curado de la resina a la temperatura de curado. Debe ser compatible con el aminoplasto a temperaturas normales y elevadas y no debe rezumar del aminoplasto curado o producto o artículo que lo contenga. No debe decolorarse ni comunicar olor ni disminuir la resistencia al

18 A



187835

agua, las propiedades eléctricas, la fuerza mecánica y otras propiedades útiles del aminoplasto curado o composición o cuerpo que lo contenga. Como es natural, el modificador más deseable, es el que mejora las propiedades físicas del aminoplasto curado, por ejemplo endureciendolo, o hace el aminoplasto modificado adecuado para campos de aplicación en los que es inadecuado el aminoplasto sin modificar.

El presente invento se basa en nuestro descubrimien-
to de que los productos de reacción poliméricos lineales de
la clase descrita, constituyen una clase de materiales espe-
cialmente adecuados para usarlos como modificadores, especial-
mente como plastificantes, agentes endurecedores o ambas co-
sas, de aminoplastos obtenidos por reacción de ingredientes
que comprenden un aldehído, por ejemplo, formaldehído, y una
combinación amidógena monomérica que contiene no menos de
dos agrupaciones amidógenas, cada una de las cuales tiene
por lo menos un átomo de hidrógeno (con preferencia dos) uni-
do al átomo de nitrógeno amidógeno. Estos polímeros linea-
les, especialmente los que tienen un peso molecular medio de
no más de unos 1200, y más especialmente los de peso molecu-
lar medio comprendido entre unos 400 o 450 y unos 1000, plas-
tifican eficazmente el aminoplasto de amidógeno-aldehído con-
vertible al calor, de manera que tiene buenas característi-
cas de fluidez durante el moldeo y en otros usos. Además,
el curado del aminoplasto curable al calor durante el moldeo,
se realiza satisfactoriamente. También el aminoplasto se
plastifica sin importante disminución de las otras propie-
des valiosas del aminoplasto endurecido al calor, tales como

18



187835

la resistencia a las grietas en torno de inserciones, la fuerza dieléctrica, el aspecto de la superficie, el color, el olor y resistencia mecánica. De hecho, se obtiene una mejora definida en algunas propiedades, por ejemplo, menos encogimiento posterior del artículo moldeado, menos agrietamiento o tendencia al mismo alrededor de inserciones metálicas en artículos moldeados, y mejor resistencia flexional. Además, los polímeros lineales son solubles en disolventes baratos, por ejemplo una mezcla de agua y alcohol, de manera que pueden prepararse composiciones líquidas que comprenden una solución de aminoplasto plastificado. Estas composiciones líquidas son especialmente adecuadas para hacer artículos laminados moldeables posteriormente que comprenden un aglutinante de aminoplasto curado y plastificado, que se necesitan desde hace tanto tiempo en el arte de la laminación.

Fue totalmente sorprendente e inesperado, que los materiales poliméricos lineales de la clase arriba descrita pudieran cooperar con aminoplastos de amidógeno-aldehído, tales como se emplean en la práctica de nuestro invento, con el resultado de que los aminoplastos modificados son diferentes en calidad (según lo demuestra su diferencia en las propiedades) del material polimérico lineal y el aminoplasto de amidógeno-aldehído que se combinan para producir las nuevas composiciones y productos del presente invento. Puede observarse aquí que todos los polímeros lineales usados en la práctica de nuestro invento, pueden reaccionar con aldehído y pueden interconectarse en el aminoplasto de amidógeno-aldehído; o bien, el polímero lineal o un producto de reacción de aldehído



187835

del mismo o ambos, pueden hacerse en otro caso (por ejemplo, durante una operación de elaboración, mezcla u otra, que se enlacen químicamente en el aminoplasto y sean compatibles con él. Como el polímero lineal está enlazado en el aminoplasto e incorporado al mismo, no tiene tendencia a separarse del aminoplasto ni a determinar un mal "trabado" del componente de resina en, por ejemplo, un aminoplasto relleno. Además, pueden tolerarse como modificador del aminoplasto, cantidades mayores de polímero lineal de lo que ha sido posible usualmente con aminoplastos plastificados en que el plastificador es no reactivo o virtualmente no reactivo con el aminoplasto. Estos resultados fueron del todo sorprendentes e inesperados, porque en modo alguno podría predecirse juzgando por las propiedades de los polímeros lineales arriba mencionados o por las propiedades de los aminoplastos de amidógeno-aldehído, que los polímeros lineales no sólo podrían plastificarse eficazmente el aminoplasto curable al calor, sino que lo harían sin sacrificio de las propiedades usuales del aminoplasto curado.

Los productos de reacción de epsilon-caprolactama y una combinación del género abarcado por la fórmula I, usando proporciones molares de reactivos como las que antes se han mencionado, son materiales poliméricos que tienen características de no formar fibras. Más particularmente comprenden una mezcla de polímeros lineales de peso molecular medio no superior a unos 2000, y usualmente comprendido entre unos 300 ó 350 y unos 1000 ó 1400. Normalmente son sólidos que se licúan al calor. Según la combinación particular que se hace reaccionar con la epsilon-caprolactama y la medida, si la

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



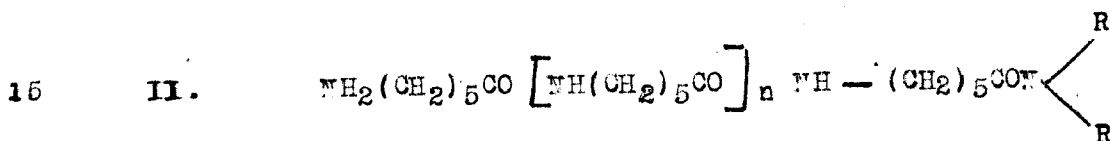
949

187835

hay, en que el producto se ha purificado, varían de sólidos
céreos o semejantes a la cera, hasta polvos finos o sólidos
fácilmente friables. Algunos de los productos son solubles
en agua caliente, en alcohol (alcohol etílico) y en mezclas
de alcohol y agua, pero son insolubles en benceno. En ge-
5 neral, sus viscosidades intrínsecas son relativamente bajas,
estando usualmente comprendidas entre 0.05 y 0.3 o 0.35.

Productos de viscosidades intrínsecas, comprendidos por ejem-
plo entre 0.05-0.1, y 0.2-0.25 pueden usarse para plastifi-
10 car aminoplastos de amidógeno-aldehído como aquí se describe.

Los polímeros lineales usados en la práctica de
nuestro invento pueden representarse por la siguiente fórmula
general:



donde n representa un número de 1 a 16 inclusive, es decir,
que $-n-$ tiene un valor medio entre 1 y 16 inclusive, y R tie-
ne el mismo significado expresado arriba con referencia a la
fórmula I. En todo caso, el producto de reacción inicial
20 comprende una mezcla de polímeros, la cual puede contener una
pequeña cantidad del dímero, y en tal caso $-n-$ en la fórmula
anterior sería 0.

Los materiales poliméricos lineales representa-
dos por la fórmula II preferimos usar al llevar a cabo este
25 invento aquellos en que $-n-$ tiene un valor medio entre 1 y 7,
obteniéndose resultados óptimos usualmente en la mayoría de
las aplicaciones cuando el valor medio de $-n-$ está entre 2 y 3.



1949

187835

-estos polímeros, en especial los de peso molecular más bajo, son fácilmente solubles, por ejemplo, en alcohol o en mezclas de éste con agua.

5 Como será evidente para los profesionales, los polímeros lineales representados por la fórmula II pueden también representarse por la fórmula general



10 donde -n- tiene un valor medio entre 3 y 18, inclusive, con preferencia entre 3 y 9 inclusive y R tiene el mismo significado que se ha dado arriba con referencia a la fórmula I. El dímero está representado cuando -n- es 2.

15 Ejemplos ilustrativos de aminoplastos de amidógeno-aldehído que pueden modificarse con el material polimérico lineal aquí descrito, son resinas de aminotriacina-aldehído (por ejemplo resinas de melamina-formaldehído), resinas de urea-aldehído (por ejemplo resinas de urea-formaldehído), resinas de picourea-aldehído (por ejemplo, resinas de tiourea formaldehído),
20 resinas de urea-aminotriacina-aldehído (por ejemplo, resinas de urea-melamina-formaldehído), resinas de aminodiacina-aldehído (por ejemplo, resinas de aminodiacina-formaldehído), resinas de proteína-aldehído (por ejemplo, resinas de caseína-formaldehído). productos de condensación resinosos de un al-
25 dehído, por ejemplo formaldehído, con una poliamida de un ácido policarboxílico, por ejemplo diamida malónica, diamida succínica, diamida fumárica, diamida itacónica, diamida ftálica, triamida cítrica, etc.



187825

La cantidad de material polimérico lineal de la clase usada en la práctica de nuestro invento y que se incorpora al aminoplasto de amidógeno-aldehído para modificar, y específicamente plastificar o ablandar, endurecer, o ambas cosas, el último puede variar según se desee o requieran las condiciones. En algunos casos puede sólo necesitarse una cantidad relativamente pequeña, por ejemplo de 1 % a 5 ó 4 % de peso de la cantidad combinada de modificador y aminoplasto. Pero ordinariamente el modificador polimérico lineal constituye, en peso, de unos 5 % a unos 50 %, y más particularmente de 5-10 % a 30-40 % de la cantidad combinada de modificador y aminoplasto. Para algunas aplicaciones, por ejemplo, cuando no merecen reparo las propiedades termoplásticas o semitermoplásticas de la composición no está excluido el uso de mayores cantidades de material polimérico lineal en la composición, por ejemplo cantidades tales que el polímero lineal constituya 70 u 80 % o hasta no menos de 90 % de peso del polímero y aminoplasto combinados.

puede emplearse cualquier medio adecuado para incorporar el polímero lineal en el aminoplasto de amidógeno-aldehído. Por ejemplo, puede prepararse un aminoplasto modificado mezclando primero entre sí la combinación amidógena, el polímero lineal y el aldehído y efectuando la condensación simultánea entre los reactivos en presencia o ausencia de agentes adicionales, por ejemplo catalizadores de condensación, rellenos, otros materiales resinosos naturales o sintéticos, disolventes, diluyentes etc. Alternativamente, podemos añadir el polímero lineal a un producto de reacción parcial



187835

de una combinación amidógena y un aldehído, y efectuar la
reacción ulterior entre los componentes. O bien podemos
primero hacer reaccionar parcialmente el polímero lineal con
un aldehído añadir el producto de reacción parcial resultan-
5 te a un producto de reacción parcial de una combinación ami-
dógena y un aldehído y luego hacer reaccionar entre sí los
productos de reacción parciales mezclados. O bien podemos
hacer reaccionar el polímero lineal con un exceso de un al-
dehído, añadir una combinación amidógena a la masa de reac-
10 ción resultante y efectuar nueva reacción entre los compo-
nentes. Aún pueden emplearse otros métodos para producir
un aminoplasto de amidógeno-aldehído modificado en que el
polímero lineal está enlazado químicamente a la molécula de
resina. Estas reacciones pueden efectuarse en condiciones
15 alcalinas, neutras o ácidas y en variedad de condiciones de
tiempo, temperatura y presión. La temperatura de dichas
reacciones puede variar desde la ambiente, en ciertos casos,
a la temperatura de reflujo de los reactivos a presión redu-
cida, atmosférica o superatmosférica. Los reactivos pue-
20 den disolverse o dispersarse en un agente líquido adecuado,
si se quiere, durante la reacción.

puede emplearse cualquier aldehído adecuado como
reactivo con la combinación amidógena o con el polímero li-
neal para producir un producto de reacción de aldehído del
25 mismo. Nosotros preferimos usar formaldehído, por ejemplo,
en soluciones acuosas. También pueden emplearse paraformal-
dehído, hexametilente-tramina u otras combinaciones que engendran
formaldehído. En ciertos casos, pueden también emplearse otros



187835

aldehidos por ejemplo acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, acroleína, metaacroleína, crotonaldehído, optaldehído, benzaldehído, furfural, mezclas de los mismos, o mezclas de formaldehído (o composiciones que lo engendran) con tales otros aldehydos. La elección del aldehydo depende de factores tales como, por ejemplo, las propiedades especiales que se deseen en el producto terminado y las consideraciones económicas.

El polímero lineal o un producto de reacción de aldehydo del mismo, por ejemplo, un derivado de metilol del polímero lineal, o una mezcla de éste o un producto de reacción de aldehydo del mismo, pueden incorporarse, si se quiere al aminoplasto de amidógeno-aldehydo curable al calor en cualquier estado adecuado de la fabricación de un objeto moldeado, revestimiento, impregnación, laminación u otra composición del mismo. Por ejemplo, el modificador puede mezclarse en seco o en húmedo con la resina de amidógeno-aldehydo (por ejemplo, una resina de melamina-formaldehído, etc.), un relleno (por ejemplo, alfa-celulosa, serrín, etc.), un lubricante de molde (por ejemplo, estearato de zinc, etc.) y si se quiere, un catalizador de curado (por ejemplo, anhídrido ftálico, anhídrido tetracoloroftálico, cloruro amónico, ácido oxálico, ácido acético, ácido fosfórico, ftalato diamónico, fosfato de hidrógeno diamónico, fosfato etílico, diamónico, silicofluoruro amónico, un fluosilicato de melamina, un fluoborato de melamina, pirofosfato de melamina, cloracetamida, ácido succínico, etc.). Luego la mezcla se elabora sobre rollos calientes para hacer que por lo menos

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



187835

alguno del polímero lineal o su producto de reacción de aldehído reaccione o se intercondense con el aminoplasto de amidógeno aldehído. Durante esta elaboración, la cura de la composición curable o potencialmente curable al calor avanza hasta un grado deseado. Luego la hoja resultante se rompe y muele para producir una composición moldeable. Si es necesario, la combinación de moldeo homogénea (virtualmente homogénea) puede calentarse más antes de moldearla para hacer avanzar aun más la reacción y reforzar la fluidez de la combinación durante el moldeo.

Pueden producirse composiciones líquidas, por ejemplo, meramente disolviendo el aminoplasto de amidógeno-aldehído y el modificador en un disolvente mutuo adecuado. Por ejemplo, si se trata de resinas, solubles en agua, solubles en alcohol o solubles en agua y alcohol, de urea-formaldehído, melamina-formaldehído, urea-formaldehído, y similares, la composición líquida puede prepararse sin más que mezclar con esta solución un modificador polimérico lineal, o un producto de reacción de aldehído del mismo, o una mezcla de ambos que sea también soluble en el mismo disolvente o mezcla de disolvente, o que pueda hacerse soluble en ellos por la adición de otro disolvente, por ejemplo, acetona.

Para que los profesionales puedan comprender mejor cómo se puede realizar el presente invento, se dan los siguientes ejemplos por vía de ilustración y no de limitación. Todas las partes y tantos por ciento son de peso mientras no se diga lo contrario.



187835

EJEMPLO 1.

El material polimérico lineal usado en este ejemplo, se produjo por reacción de 800 partes de epsilon-caprolactama y 400 partes de amoníaco. Este material era un polímero lineal bruto que contenía algo de caprolactama sin reaccionar. Era una cera blanda de pardo clara. Se calentó a 120°C. para librarla de amoníaco y luego se calentó con un aldehído específicamente formaldehído como sigue

		<u>Partes</u>
10	Polímero lineal	20
	Formaldehído acuoso (aprox. 37 % HCHO)	10

se calentaron juntos hasta que el polímero se disolvió, dando una solución diáfana de color de ámbar, ligeramente viscosa, que luego se calentó durante varios minutos hasta cerca de su punto de ebullición. La solución resultante era diáfana a la temperatura ambiente. Calentando una muestra a 90°C. hasta sequedad se obtuvo un material resinoso. La solución del producto de reacción del polímero lineal y el formaldehído se congeló después de permanecer varias horas a la temperatura ambiente. Después de nueva dispersión y enfriamiento, el pH de la masa de reacción fue 9.2.

EJEMPLO 2.

El polímero lineal usado en este ejemplo se preparó calentando juntas bajo reflujo durante 45-1/4 horas iguales proporciones molares de epsilon-caprolactama y monoetanolamina. La masa de reacción resultante se destiló para separar material volátil a presión de unos 2 mm, y a temperatura de hasta 250°C. El polímero residual constituía como un 74 % de los



187835

reactivos de partida. Era una cera blanda de color crema con una viscosidad intrínseca de 0.17 y que se fundía en parte a 119°C. El polímero se suponía tener un peso molecular medio de 513 con un total de 5 grupos amídicos y amíricos reactivos. Se usó formando de él un producto de reacción de aldehído como se describe a continuación.

	Partes	Proporción molar aprox.
Polímero lineal	200.0	1
Formaldehído acuoso (aprox. 37 % HCHO)	158.0	5
MgO	0.25	

se calentaron juntos en un recipiente de reacción provisto de agitador de barrido y condensador de reflujo. Continuó el calentamiento a temperatura gradualmente creciente hasta 140°C, a presión atmosférica y con agitación, durante 3-1/2 horas. Después de calentar durante unas dos horas en reflujo, el formaldehído libre de la mezcla de reacción, originariamente calculado como 16.3 %, se redujo a 6.4 %. Al final del período de calentamiento de 3-1/2 horas, el aparato se preparó para la destilación en vacío y continuó el calentamiento a presión reducida durante treinta minutos más, para concentrar el producto de reacción. El rendimiento del producto ascendió a 225 partes.

Otros productos de reacción de aldehído de los polímeros lineales identificados en los ejemplos 1 y 2, se producen usando, en vez de formaldehído acuoso, cantidades equivalentes de otros aldehídos, v.gr, acetaldehído, acroleína, metacroleína, furfural, butiraldehído y otros como los mencionados antes por vía de ejemplo. La reacción entre el aldehído



1949

187835

y el polímero lineal bruto o purificado puede realizarse en condiciones ácidas, alcalinas o neutras o inicialmente en condiciones alcalinas (pH superior a 7.0) y finalmente en condiciones ácidas (pH inferior a 7.0), y a temperaturas comprendidas, por ejemplo, entre la de la habitación y el punto de fusión o ebullición de los reactivos mezclados, o el punto de fusión de soluciones o distorsiones de los reactivos disueltos o dispersados.

EJEMPLO 3.

	<u>Partes</u>
10 Resina de melamina y formaldehído*	487
Resina del ejemplo 2	163
Alfa-celulosa (60 mallas)	350
Lubrificante de molde, o sea estearato de zinc	10

15 *Nota: Esta resina era un material seco curable al calor obtenido por reacción de melamina y formaldehído en proporción de 1 mol. de la primera por 2 del segundo.

Los mencionados ingredientes se mezclaron en una unidad de
20 mezcla durante 1-1/4 horas, triturándose así los terrones de la resina del ejemplo 2 (resina modificadora) hasta unos 6 mm. de tamaño. La mezcla se siguió elaborando sobre rodillos diferenciales que dejaban una holgura de 60 milésimas de pulgada. El rodillo caliente (rodillo rápido) estaba
25 a 130°C. al comienzo, y a 126°C al final, al paso que la temperatura del rodillo frío (rodillo lento) era de 100°C. La resina modificadora, se mezcló rápidamente en uno o dos minutos. La hoja formada sobre el rodillo frío se trasladó



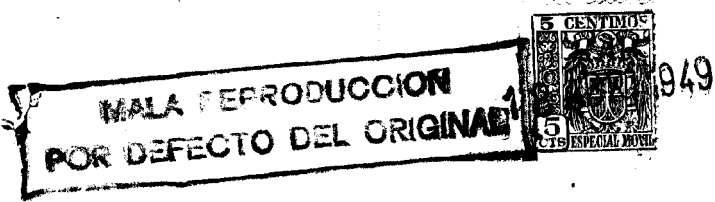
1949

187835

al caliente en 4-6 minutos y se quitó de este último a los 7-1/2 minutos. La hoja mostró buena plasticidad sobre los rodillos y se separó en una sola hoja. Era al enfriarse translúcida, de color crema y muy flexible y fuerte. El valor de plasticidad (molde de flujo 142°C) era de 0.041. La hoja se rompió y trituró en un cortador de Abbé al través de un tamiz de unos 3 mm, para formar una combinación de moldeo para fines de ensayo.

Se produjo un artículo moldeado moldeando una muestra de la combinación de moldeo durante 5 minutos a 155°C, a presión de unos 1875 kilos por unos 6.452 mm, cuadrados. El encogimiento del molde fue de 5.6 milésimas de pulgada y el encogimiento posterior de 2.9 milésimas en comparación con un encogimiento del molde de 6.4 milésimas y un encogimiento posterior de 4.2 milésimas de pulgada para una combinación similar de moldeo de melamina-formaldehído que no contenía resina modificadora y que se había curado durante 7-1/2 minutos en las mismas condiciones de temperatura y presión. Otros datos de artículos moldeados hechos de una combinación de moldeo (A) de melamina-formaldehído sin modificar y de la combinación de moldeo de este ejemplo (B) son como sigue:

	Artículo moldeado de	
	(A)	(B)
Encogimiento del molde, cura de 10 minutos	6.1 mils. de pulgada	5.0 mils. de pulgada
Encogimiento posterior " " "	5.2 " "	2.9 " "
Modulo de flexión " " "	1.39 " "	1.18 " "



187835

EJEMPLO 4.

La fórmula y procedimiento fueron virtualmente los mismos que en el ejemplo 3, salvo que, que en vez de usar 163 partes de la resina del ejemplo 2, se usaron unas 163 partes de polímero lineal empleado para hacer dicha resina y los ingredientes se mezclaron en el mezclador durante sólo 30 minutos en vez de 75. La temperatura del rodillo caliente era de 125°C. al comienzo y 132°C. al final, al paso que la del rodillo frío era de 102°C y 100°C. respectivamente. La hoja se transfirió del rodillo frío al caliente en 3-3/4 minutos, y se quitó del último en 5 minutos. El valor de plasticidad era de 0.42. Los datos de artículos moldeados hechos de la combinación de moldeo (A) de melamina-formaldehído sin modificar y de la combinación de moldeo de este ejemplo (C) son los siguientes:

	Artículo moldeado de	
	(A)	(C)
Encogimiento del molde, cura 10 minutos	6.1 mils. de pulgada	5.4 mils de pulgada
encogimiento posterior " " "	5.2 " " "	2.1 " "
Encogimiento del molde cura 15 minutos	5.7 " " "	5.6 " "
encogimiento posterior " " "	7.0 " " "	2.5 " "
Módulo de flexión	1.39 " " "	1.17 " "

EJEMPLO 5.

El polímero lineal usado en este ejemplo y en el ejemplo 6 fue un producto de reacción de epsilon-caprolactama y etanolamina (monocetanolamina). Es un sólido amarillo de punto de fusión (de ablandamiento) 178-180°C. y una viscosidad



187835

intrínseca de 0.26. Este polímero se usó para modificar una resina de melamina-formaldehído no rellena como se describe abajo:

	<u>Partes</u>
Resina de melamina-formaldehído (como en el ejemplo 3)	900
5 Polímero lineal	100
Estearato de zinc	10

El modificador (polímero lineal) se redujo de tamaño pasándolo por un molino de Abbé con una criba de unos 3 mm. y luego se mezcló en seco con la resina de melamina molida y el estearato de zinc. El producto se cargó en diferentes rodillos de los cuales el más rápido (15 r.p.m.) estaba a 126°C. y el lento a 71°C. siendo de 60 mils. de pulgada la holgura entre los rodillos. Al cabo de 24 minutos, la carga fue transferida del rodillo frío al caliente y la dispersión del modificador quedó completa. Al cabo de 41-1/2 minutos, había avanzado la polimerización hasta el punto de que la hoja aparecía seca e iba perdiendo su naturaleza plástica. Luego se retiró, enfrió y molió al tamaño de gránulos. Esta combinación de moldeo era algo más rígida en la fluidez plástica, como lo demuestra un valor de fluidez mas alto (0.054) que la combinación del ejemplo anterior. Cuando esta composición se moldeó a 155°C. a una presión de 1875 kg. por unos 6.452 cm², con un período de curado de 10 minutos, el producto era altamente translúcido, indicando un alto grado de compatibilidad del modificador y la resina madre o primaria. El módulo de elasticidad en la flexión era 1.11 en comparación con un valor de 1.27 para una resina de melamina-formaldehído no plastificada moldeada de tipo análogo sin relleno.



187835

E J E M P L O 6.

	<u>partes</u>
Resina de melamina-formaldehido (la misma que en el ejemplo 3)	552.5
Polímero lineal (el mismo que en el ejemplo 5)	97.5
Alfa-celulosa (60 mallas)	250.0
5 Estearato de zinc	10.0

Los citados ingredientes se mezclaron en un mezclador durante 30 minutos y luego la mezcla se laminó en diferentes rodillos con una holgura de 60 mils. de pulgada entre rodillos. El rodillo caliente o rápido estaba a 137°C. al principio y a 134°C. al final, al paso que la temperatura del rodillo frío o lento era de 97°C. al principio y 96°C. al final. La mezcla se adhirió a los rodillos muy bien y se moldeó limpiamente en el rodillo frío durante 1-2 minutos después de lo cual parte de la masa fué recogida por el rodillo caliente. La transferencia al rodillo caliente estuvo terminada en unos 4-1/2 minutos. La mezcla se distinguió especialmente por la tenaz adherencia al rodillo frío hasta que se transfirió al rodillo caliente, pero a pesar de esta tenacidad inicial, dejó limpiamente el rodillo frío. La combinación mostraba buena plasticidad y formación de hoja, sin anomalías mientras estaba en el rodillo caliente. Después de elaborarla durante 5-1/2 minutos en el rodillo caliente, se quitó de él. A este tiempo era libremente plástica, aunque empezaba a mostrar ciertos signos de rigidez. Formaba una hoja perfecta, que era delgada, continua y tenaz en frío. Era translúcida, de color amarillo claro y tenía buena uniformidad y textura física. El valor de plasticidad (molde de flujo 142°C.) era 0.054.



187835

Se formó otra hoja de manera análoga, con el rodillo caliente a 132°C. al principio y 120°C. al final, al paso que el rodillo frío estaba a 103°C. al principio y a 94°C. al final. La hoja se transfirió del rodillo frío al caliente en unos 4 a 4 1/2 minutos y se quitó del rodillo caliente al cabo de poco más de 5 minutos. Su valor de plasticidad era de 0.048 y su capacidad de elaboración en los rodillos y propiedades generales eran casi las mismas que la hoja obtenida como se describe en el párrafo anterior. Esta hoja se rompió y trituró para fines de ensayo como se describe en el ejemplo 3

Cuando una muestra de la combinación de moldes resultante se moldeó alrededor de una inserción de metal de unos 42 mm. no mostró agrietamiento alrededor de la inserción después de 16 ciclos en un ensayo de agrietamiento sobre inserción. En este ensayo un cilindro de acero de 42 mm. de diámetro se moldeó como una inserción en una parte plástica que tenía un diámetro de 50 mm. En otros términos, rodeaba la inserción una pared plástica de unos 6 mm. de grueso. Esta parte se sometió a un ensayo en que se calentó durante 15 horas a unos 104°C. y luego se enfrió y expuso durante 9 horas a la temperatura ambiente. Este ciclo se repitió 16 veces. En comparación con el resultado arriba expuesto, una resina de metamina-formaldehído no plastificada, moldeada, de tipo arábigo relleno mostró agrietado de la pared plástica en de 1 a 9 ciclos.

Cuando se moldearon otras muestras calentando durante periodos de 10 y 15 minutos a temperatura y presión como las empleadas al moldear la combinación del ejemplo 3, las combinaciones mostraron buena fluidez plástica durante el mol



187835 049

187835

deo y dieron artículos moldeados duros y bien curados que tenían un encogimiento posterior sólo ligeramente más alto que el de los artículos moldeados del ejemplo 4.

EJEMPLO 7.

5 El polímero lineal usado en este ejemplo se obtuvo calentando mil partes de épsilon-caprolactama y 500 partes de amoníaco a presión en un autoclave durante 24 horas a 400°C.

	<u>partes</u>
Resina de melamina-formaldehído (la misma que en el ejemplo 3)	488
10 Polímero lineal	162
Alfa-celulosa (60 mallas)	350
Estearato de zinc	10

se mezclaron en un mezclador durante 30 minutos y la mezcla se laminó en diferentes rodillos como se describe en ejemplos anteriores. La temperatura del rodillo rápido o caliente era 15 de 126°C tanto al principio como al final al paso que la del rodillo lento o frío fué de 90°C al principio y 105°C al final.

La hoja que se formó principalmente en el rodillo 20 frío al empezar el laminado, se transfirió luego en parte al rodillo caliente. Después de cortar, la transferencia al rodillo caliente se completó en de 4 a 5-1/2 minutos. La hoja se quitó del rodillo caliente después de unos 6 minutos, se desprendió del rodillo muy limpiamente. Era de unos 6 25 milímetros de grueso, de color crema, translúcida, de textura uniforme y muy fuerte. El valor de plasticidad era de 0.042. La hoja se rompió y molió para fines de ensayo como se describe en el ejemplo 3.



la combinación dió artículos moldeados duros y bien
curados de buena fluidez plástica durante el moldeo. Aun-
que el encogimiento posterior era ligeramente más alto que
el de los artículos moldeados del ejemplo 6, muestras de la
combinación que se moldearon alrededor de una inserción de
5 metal de bronce 42 mm, no mostraron agrietamiento alrededor de
la inserción al cabo de 16 ciclos en un ensayo de agrietamien-
to en inserción como el descrito en el ejemplo 6.

Laminados formables posteriormente.

La propiedad de formabilidad de un laminado, aumenta en gran
manera sus posibilidades de aplicaciones potenciales. En el
campo del laminado decorativo, en que descuellan los lamina-
dos que utilizan una resina de metamina-formaldehido como aglu-
tinante de las laminas, se necesita desde hace mucho tiempo
15 una composición laminadora que permita producir artículos mol-
deados formables con posterioridad. En la forma no modifi-
cada los laminados de resina de metamina muestran malas propie-
dades de formación posterior.

La técnica usada en la práctica comercial para los
20 laminados de formación posterior implica un corto periodo de
calentamiento como de 1 a 2 minutos a temperaturas bastante
altas, por ejemplo, 150 a 200°C. o más, con inmediata forma-
ción en un troquel a baja presión del orden de 2,5 a 50 kilos
por 6.452 cm². Para el calentamiento se emplea un horno,
25 lámparas infrarrojas o medios calentadores de alta frecuencia.
Los troqueles pueden construirse de madera o metal sin un cos-
toso acabado. Para ser considerados con razón "formables
posteriormente" los laminados deben serlo en estas condiciones.



187835

Además, para un grueso dado de laminado, debe ser posible un radio de curvatura por lo menos igual al grueso del laminado.

Hemos descubierto que los materiales resinosos de amido-geno-aldehido modificados de este invento, y especialmente las resinas de melamina-formaldehido modificadas, son especialmente apropiadas para la producción de laminados formables posteriormente. En estas composiciones los polímeros lineales obtenidos por reacción de épsilon-caprolactama con amorfaco, especialmente los que tienen un peso molecular medio del orden de 350 ó 400 a 600 ó 650, parecen ser más satisfactorios que los producidos por reacción de épsilon-caprolactama con una amina primaria o secundaria, o alcohólamina y del mismo orden general de peso molecular medio. Sin embargo, las dos clases de polímeros lineales se disuelven prontamente en los disolventes de resina de laminación de amido-geno-aldehido usuales (v.gr. alcohol, mezclas de agua y alcohol, mezclas de agua y glicol etilénico), éter etílico, etc.), y, cuando es necesario, pueden decolorarse en solución, por ejemplo con carbón decolorante. Para estas aplicaciones, la cantidad de modificador de polímero lineal puede variar como se quiera o como puedan exigir las condiciones por ejemplo de unos 20 a 60 % de modificador por unos 80 a 40 % de melamina-formaldehido, urea-formaldehido u otra composición resinosa de amido-geno-aldehido y más particularmente de unos 25 a 40 % de modificador por unos 75 a 60 % de resina de amido-geno-aldehido, siendo estos porcentajes de peso. El disolvente puede variar en cuanto a la cantidad para producir una composición líquida de la viscosidad y características de concentración adecuadas.



18

79

187835

 EJEMPLO 8.

Se preparó una solución impregnadora líquida con los siguientes:

	<u>Partes</u>
5 polímero lineal (9) (producto de reacción polimérico de amoníaco y épsilon-caprolactama)	75
resina de melamina-formaldehído (la misma que en el ejemplo 3)	225
alcohol etílico desnaturalizado	150
agua	150

10 (9) Nota: Este polímero lineal era un material purificado y tenía un peso molecular medio de unos 580.

 tiras de unos 200 gra. de lona se sumergieron en la solución anterior y se secaron durante 15 minutos a 115°C. El contenido no fibroso de las tiras secas fué de 54 %, y una pequeña muestra de ensayo perdió 3.9 % de su peso al calentarse durante 10 minutos a 150°C. Un conjunto de cinco de estas hojas en que alternaba la dirección del tejido se prensó 30 minutos a 150°C, a presión de 500 libras por 6.452 cm².

15 El papel resultante estaba bien formado, era translúcido y muy ligeramente amarillo. Tiras serradas de este laminado a base de lona se calentaron durante 1 minuto en un horno a 215°C, se separaron y se doblaron rápidamente en 90° sobre un radio de unos 13 mm, usando un simple troquel de madera.

20 La pieza enfriada se adaptó a la forma del troquel y no se enderezó en el transcurso de un año. La porción doblada era fuerte y estaba libre de grietas. En marcado contraste un papel similar que contenía resina de melamina-formaldehído sin modificar se rompió bruscamente en el doblez.

25



187835

EJEMPLO 9.

Se repitió el procedimiento del ejemplo 8 usando la solución siguiente:

	<u>Partes</u>
5 Polímero lineal (el mismo que en el ejemplo 8)	150
Resina de melamina-formaldehído (la misma que en el ejemplo 3)	150
Alcohol etílico desnaturalizado	60
Agua	140

Después de un período de desecación de 15 minutos a 120°C. el contenido no fibroso de las tiras secas era de 55 % y una pequeña muestra dió una pérdida de volátil de 5 %. El calentamiento al horno se substituyó por lámparas infrarrojas y una sección de laminado se calentó un minuto a temperatura de 150°C. dentro del laminado. Luego pudo doblarse sobre radios tan pequeños como de milímetro y medio con solo líneas de greda microscópicas.

EJEMPLO 10.

El polímero lineal empleado en este ejemplo era un producto de reacción de etanolamina y epsilon-caprolactama, y era el mismo que el usado en los ejemplos 5 y 8.

	<u>Partes</u>
20 Polímero lineal (el mismo que en los ejemplos 5 y 6)	75
Resina de melamina-formaldehído (la misma que en el ejemplo 3)	225
Dieter monostílico de glicol etilérico	123
25 Agua	123



187835

Se impregnó una hoja con la solución anterior y se secó como en el ejemplo 9. El contenido no fibroso de las tiras secas fue de 63 % y una pequeña muestra dió una pérdida de volatíl de 0.6 %. Un laminado producido como se describe en el ejemplo 8 era de color oscuro, pero por lo demás bueno. Después de calentar de 30 a 45 segundos en un horno a 225°C, tiras del papel pudieron doblarse sin fractura alrededor de un radio de 12 mm, en 90°.

EJEMPLO 11.

Este ejemplo ilustra la producción de un laminado a base de papel usando una resina de amidógeno-aldehído modificada según el invento como aglutinante para las láminas.

Se impregnó papel con la solución del ejemplo 8. El papel impregnado se secó durante 10 minutos a 115°C.

El contenido no fibroso del papel seco era de 50 % y una pequeña muestra perdió 3.5 % de su peso cuando se calentó 10 minutos a 150°C. Un conjunto que comprendía 15 hojas superpuestas del papel impregnado se prensó durante 30 minutos a 150°C a presión de 500 kilos por 6'452 cm². Aunque

el color era ligeramente amarillo, eran buenos el aspecto superficial, la translucidez y las propiedades mecánicas. Los resultados de los ensayos en este papel en comparación con otro hecho similarmente de resina de melamina-formaldehído sin modificar, son los que siguen.

25

Papel producido de

Resina sin modificar,	Resina modi-
	ficada.

g de agua absorbida después de inmersión de 24 horas en agua a 25°C.

0.8

0.7



187835

Fuerza de flexión Dynstat por 6'452 cm ² ,	1500	1900
Angulo Dynstat, grados	7	8
Fuerza de choque de Dynstat plus libras	13	26
Modulo de flexión ($\times 10^6$)	1.90	1.74

5 EJEMPLO 12.

Lo mismo que el ejemplo 3, con la excepción de que
se usen 487 partes de resina de urea-formaldehído (curable
al calor) en vez de 487 partes de la resina de melamina-for-
maldehído curable al calor de dicho ejemplo. Se obtiene

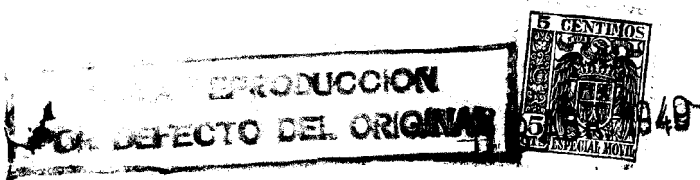
10 una combinación de moldeo bien plastificada que da artículos
moldeados duros y bien curados que muestran buenas caracte-
rísticas de fluidez durante el moldeo a temperaturas del or-
den de 150°C. y a presiones de 1000-1500 kilos por 6'452 cm²

15 En vez de reemplazar toda la resina de melamina-
formaldehído del ejemplo 3 por una resina de urea-formaldehi-
do, podemos sustituir sólo una parte, por ejemplo del 10 al 90
de la resina de melamina por una resina de urea.

Igualmente, en otros ejemplos antes citados la re-
sina de melamina-formaldehído del ejemplo individual puede
20 reemplazarse en totalidad o en parte por una resina de urea-
formaldehído o por otras resinas de amidógeno-aldehído, de
lo cual se dan aquí muchos ejemplos.

EJEMPLO 13.

25 Un producto de reacción parcial de melamina y for-
maldehído se prepara calentando juntas bajo refugio durante
20 minutos 126 partes de melamina y 244 de formaldehído acro-
so (aprox. 37 % HCHO). Al producto de reacción parcial re-



187835

5 sultante se le añaden ahora 45 partes de un polímero lineal
obtenido por reacción de amorfisco y épsilon-caprolactama, co-
mo se describe en el ejemplo 7, y el polímero lineal se inter-
condensa en el producto de reacción parcial de melamina-formal-
dehído, calentando la masa en reflujo durante hora y media.

10 El producto de intercondensación resultante se usa
en composiciones líquidas para laminar papel, lo mismo otros
materiales de hoja fibrosa de igual manera general que antes
se describe. Este producto de reacción siruposo puede tam-
15 bién usarse para producir composiciones moldeadas rellenas o
no rellenas. La introducción del polímero lineal en el ami-
noplástico de amidógeno-aldehído de esta manera (o como se des-
criben en el ejemplo que sigue) tiene la ventaja de que se ob-
tienen artículos curados moldeados y laminados de algo mejor
20 color que cuando el polímero se pone meramente en contacto con
el aminoplástico por acción física durante la combinación de una
composición de molde o disolviendo el polímero y el aminoplas-
to en un disolvente mutuo.

E J E M P L O 14.

25 Una resina de amidógeno-formaldehído corre-accionada
modificada con un producto de reacción polimérico de épsilon-
caprolactama y amorfisco se preparó también para incorporarla
a papel por mediación de un batidor de papel.

	<u>Partes</u>
28 Melamina	89
Formaldehído acuoso (aprox. 37 % HCOH)	198
Polímero lineal (2)	100

(2) Nota: Este polímero se preparó calentando 800
partes de épsilon-caprolactama y 400 partes de



187835

amoníaco anhídrido en un autoclave a 200°C. Después de descar-
gar el amoníaco excedente, el producto de reacción se calentó
a presión reducida para separar la epsilon-caprolactama no reac-
cionada y otra materia volátil. La temperatura se tomó a
5 200°C. a 6 mm. de presión. El rendimiento de residuo de po-
límico que una vez frío era una resina dura y tenaz, era el
70 % del producto de reacción bruto que se sometió a destila-
ción en el vacío.

El polímico lineal y el formaldehído acuoso se ca-
10 lentaron primero juntos en baño de agua durante 20 minutos para
hacerlos reaccionar. Después de enfriar se añadió la melam-
ina y se siguió calentando para producir la reacción entre
la melamina y el producto de reacción de polímico lineal y
formaldehído. Después de calentar 75 minutos a 83°C-92°C y
15 a un pH de 7.7 a 7.1, se obtuvo un jarabe viscoso un tanto
hidrofóbico. 25 partes del jarabe frío se disolvieron en 78
partes de agua y 6.7 partes de ácido clorhídrico concentrado.
La solución resultante (solución de resina ácida) envejeció
por más de una semana.

20 Los profesionales comprenderán, por supuesto que
nuestro invento no se limita a las composiciones específicas
ni a los procedimientos particulares dados en los anteriores
ejemplos ilustrativos. Así, en vez de los polímeros linea-
les específicos empleados en los ejemplos, podemos usar, de-
25 riviendo, por ejemplo del producto especial de reacción de
amiónico-aldehído que se modifica y del uso particular a que
se destina el producto modificado, cualquier otro polímico
lineal del género descrito en esta memoria antes de los ejem-



187835

pios, o productos de reacción de formaldehído u otros aldehí-
dos de dichos polímeros iniciales, o mezclas en cualesquiera
proporciones de dichos polímeros y de productos de reacción
de aldehído de los mismos.

5 Los polímeros preferidos son los que tienen un peso
molecular medio no mayor de 1000 a 1200, y más especialmente
los que tienen dicho peso de unos 400 a unos 600 ó 650. Los
polímeros de peso molecular más bajo, se disuelven más fácil-
mente en alcohol o en mezclas de alcohol y agua con evidentes
10 ventajas, especialmente en la preparación de composiciones
líquidas para revestimientos, impregnaciones, adherentes, de
laminación y similares en que se desea un disolvente volátil
frío y relativamente barato. Puede decirse aquí que los
polímeros lineales usados en la práctica de este invento que
15 tienen pesos moleculares medios del orden de 400 a 500 ó 600
dan a menudo soluciones turbias al añadir agua. Sin embargo,
cuando estos polímeros se añaden a soluciones acuosas de una
resina de amídogeno-aldehído especialmente a una solución acu-
sa de una resina de melamina-formaldehído, se obtienen sorpren-
20 deramente soluciones de claridad mejorada.

Nuestro invento es eficaz con productos de reacción
de un aldehído, específicamente formaldehído, y cualquier com-
binación amídogeno-melamínica que contenga por lo menos dos
agrupaciones amínicas, amídicas o amídicas y amídicas que reac-
25 cionen con aldehído, es decir, cualquier combinación amídogeno-
melamínica que contenga por lo menos dos agrupaciones de ami-
dógeno cada una de las cuales tenga por lo menos un átomo de
hidrógeno (con preferencia 2) unidos al átomo de nitrógeno ami-
dógeno.



187835

Como aminoplastos de amidógeno-aldehído, preferimos usar productos de reacción resinosos curables o potencialmente curables al calor, de ingredientes que comprenden una poliamino-triacina (por ejemplo, melamina) y formaldehído, o que comprenden urea, melamina (u otra poliaminotriacina) y formaldehído. Sin embargo, también pueden emplearse productos de reacción resinosos curables o potencialmente curables al calor de urea-formaldehído, tiourea-formaldehído y tiourea-melamina-formaldehído. Pueden usarse dimetilol-urea, éteres alifáticos de la misma, polimetilol-melaminas (más particularmente mono-, di-, tri-, tetra-, penta- y exametilol-melaminas) y sus éteres alifáticos. Ejemplos de otras combinaciones amidógenas que pueden hacerse reaccionar con un aldehído para dar el producto primario que se modifica según el presente invento, son: metilurea, fenilurea, feniltiourea, alilurea, guanilurea, guaniltiourea, diclorodiamida, guanidina, biguanida, diaminodifinias, guanazol y otros diaminotriazoles, ammelina, etilendiamida, etc. Ya antes se ha mencionado muchos ejemplos de aldehídos que pueden reaccionar con la combinación amidógena. Estos aminoplastos de amidógeno-aldehído se preparan en general según la técnica bien conocida de los profesionales. La proporción molar de aldehído y combinación amidógena, que depende, por ejemplo de la combinación amidógena particular empleada, puede variar por ejemplo de 0.35 a 2.0 moles de la misma por cada agregación amidógena reaccionable con aldehído de la combinación amidógena. Proporciones similares de formaldehído u otro aldehído pueden usarse para preparar el producto de reacción de aldehído del polímero lineal.



187835

Tintes, pigmentos y opacificantes, pueden incorporarse a las composiciones de este invento para alterar el aspecto visual y las propiedades ópticas del producto terminado. Si se quiere pueden añadirse lubricantes de molde para facilitar el moldeo de las composiciones convertibles (endurecibles al calor). Pueden incorporarse rellenos (por ejemplo alfa-celulosa, amianto, mica, serrín, etc.) para obtener una gran variedad de combinaciones de moldeo y artículos moldeados destinados a satisfacer condiciones especiales. Agentes de curado de los cuales se han dado antes ejemplos pueden también añadirse. Otros agentes efectivos pueden también incorporarse según se desea o según requiera las circunstancias. Las composiciones de moldeo termoplásticas (endurecibles al calor) que comprenden un aminoplasto de amídogeno-aldehído curable o potencialmente curable al calor, que se ha modificado, y especialmente se ha plastificado, o ablandado o endurecido o ambas cosas, como aquí se describe, pueden moldearse en una variedad de formas al calor y a presión, y más especialmente a temperaturas del orden de 100° a 200°C, con preferencia de unos 120° ó 130° a 170 ó 180°C. Las composiciones plastificadas muestran buena fiabilidad plástica durante el moldeo. Los artículos moldeados de fabricación que comprenden las composiciones de moldeo endurecidas al calor producidas según nuestro invento tienen un buen acabado superficial, no dan muestras de plastificador rezumante y tienen otras propiedades mejoradas como las que ya se han mencionado o indicado arriba, v.gr. en muchos de los ejemplos.

Los aminoplastos de amídogeno-aldehído modificados



1949

MALA REPRODUCCION
FOTOCOPIADO DEL ORIGINAL

187835

de nuestro invento, son especialmente adecuados para producir artículos laminados formables posteriormente que contienen hojas superpuestas de material fibroso tal como papel, tela de vidrio, o tela de seda, lana, algodón, rayón, etc., o telas producidas de fibras sintéticas, por ejemplo, fibras de nilón, 5 poliacrilonitrilo (o copolímeros de acrilonitrilo), copolímeros de cloruro vinílico (acrilonitrilo), copolímeros de cloruro vinílico-cloruro vinilidémico, etc. En estas estructuras, las hojas se impregnan y unen entre sí con un producto termo- 10 plástico de reacción de ingredientes que comprenden un aldehído, específicamente formaldehído, y una combinación amidógena monómerica de la clase arriba mencionada producto de reacción que se modifica (plastifica o ablanda), endurece o ambas cosas) con un modificador de la clase arriba descrita. En 15 estos casos, el material polimérico lineal empleado, tiene un peso molecular medio no mayor de 2000 y constituye por lo menos el 5 %, y con preferencia por lo menos el 20 %, pero no más del 50-60 % de peso de la cantidad total de aminoplasto y modificador. La finalidad del invento incluye también 20 artículos de manufactura que comprenden el artículo laminado formable posteriormente que se ha moldeado después a la forma deseada. Nuestro invento también incluye en su finalidad el método que comprende: impregnar material en hojas fibroso con composiciones líquidas de la clase descrita, secar el ma- 25 terial impregnado, superponer las hojas secas, unir las entre sí a calor y presión (por ejemplo en las condiciones de calor y presión mencionadas al hablar de la producción de un artículo moldeado) para obtener un artículo de hojas laminado, y



187835

deformar el artículo laminado mientras está caliente para darle la forma deseada.

5 nuestros aminoplastos de amidógeno-aldehído modificados son también útiles como adhesivos, como ingredientes de composiciones protectoras de la superficie y para otros muchos fines. Los aminoplastos de amidógeno-aldehído modificados de nuestro invento, rellenos y no rellenos, tienen gran variedad de aplicaciones aparte las descritas. En las composiciones rellenas la cantidad de relleno (del cual se han
10 dado arriba ejemplos) pueden variar ampliamente según, por ejemplo, el relleno particular empleado, y el uso a que se destina la composición o producto relleno. Así la cantidad de relleno pueden constituir por ejemplo, desde un pequeño % (por ejemplo de dos a cinco o diez %) hasta 50-60 % y aun
15 hasta 70-80 % en algunos casos, de peso del peso combinado del relleno y el aminoplasto de amidógeno-aldehído modificado.

20 Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 19 de abril de 1948, bajo el número 21.856, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial.

- N O T A -

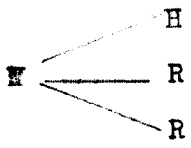
25 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes.



349

187835

19.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones resinosas de propiedades perfeccionadas, caracterizadas por el hecho de que dichas composiciones comprenden el producto de reacción de un aldehído y una combinación amidógena monomérica que contiene no menos de dos agrupaciones amidógenas cada una de las cuales tiene por lo menos un átomo de hidrógeno unido al átomo de nitrógeno amidógeno, siendo este producto de reacción modificado con una combinación nitrogenada diferente de dicha combinación amidógena monomérica, y que es un producto de reacción polimérico lineal de (a) epsilon-caprolactama y (b) una combinación representada por la fórmula general



15 donde R es hidrógeno o un radical alquílico o monohidroxi alquílico, (a) y (b) se emplean en la proporción de 1 mol. de la primera por no menos de 1 mol. de la última, o un producto de reacción de aldehído de dicho producto de reacción polimérico lineal, o unos y otros.

20 20.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones según se reivindican en el punto 19, caracterizadas por el hecho de que dicha combinación amidógena monomérica es melamina o urea.

25 21.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones según se reivindican en el punto 19 caracterizadas por el hecho de que las combinaciones (a) y (b) se emplean en la proporción de 1 mol. de la primera por de 1 a 20 moles de la última.



187855

4º.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones según se reivindican en el punto 1º, caracterizadas por el hecho de que la combinación (b) es amoníaco o una monoalcanolamina.

5 5º.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones según se reivindican en el punto 1º, caracterizadas por el hecho de que el producto de reacción polimérico lineal tiene un peso molecular medio de no más de 2000.

10 6º.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones según se reivindican en el punto 1º, caracterizadas por el hecho de que el producto de reacción polimérico lineal forma del 5 al 50 % de peso de la composición.

15 7º.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones según se reivindican en cualquiera de los puntos 1º a 6º, caracterizadas porque dicha composición está en mezcla con un disolvente.

20 8º.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones según se reivindican en cualquiera de los puntos 1º a 6º, caracterizadas porque dicha composición está en mezcla con un relleno.

9º.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones según se reivindican en cualquiera de los puntos 1º a 8º caracterizadas porque dicha composición está en estado endurecido al calor.

25 10º.- Mejoras introducidas en la preparación de un artículo laminado formable posteriormente que comprende hojas superpuestas de material fibroso impregnadas y unidas con una composición según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 8º en estado endurecido al calor.



1949

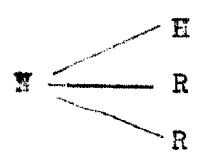
**NO LA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**

187835

5

10

11º.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones resinosas de propiedades mejoradas, caracterizadas por la incorporación al calor de un modificador nitrogenado al producto de reacción de un aldehído y una combinación amidógena monomérica que contiene no menos de dos agrupaciones amidógenas cada una de las cuales tiene por lo menos un átomo de hidrógeno unido al átomo de nitrógeno amidógeno, siendo el modificador nitrogenado diferente de la combinación amidógena monomérica, y siendo un producto de reacción polimérico lineal de (a) epsilon-caprolactama y (b) una combinación representada por la fórmula general



15

donde R es hidrógeno o un radical alquílico o monohidroalquílico, empleándose (a) y (b) en proporción de 1 mol. de la primera por no menos de 1 mol. de la última o un producto de reacción de aldehído de dicho producto de reacción polimérico lineal como los y otros.

20

12º.- Mejoras según se reivindican en el punto 11º, caracterizadas por el hecho de que la combinación amidógena monomérica es melamina o urea.

25

13º.- Mejoras según se reivindican en el punto 11º, caracterizadas por el hecho de que las combinaciones (a) y (b) se emplean en proporción de 1 mol. de la primera por de 1 a 20 moles de la última.

187835

21



1888855

14.- Mejoras según se reivindican en el punto 11.^o, caracterizadas por el hecho de que la combinación (b) es amoniaco o una monoalcanolamina.

5 15.- Mejoras según se reivindican en el punto 11.^o caracterizadas por el hecho de que el producto de reacción polimérico lineal tiene un peso molecular medio de no más de 2000.

16.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones resinosas.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Entre líneas "anterior" "continua" -vales-.

Esta Memoria consta de cuarenta y una hojas escritas por una sola cara.

15

Madrid,

24 JUN. 1949

P. A.

Alberto de Elzaburu

Por

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL