



26 83 91

P A T E N T E
D E
I N T R O D U C I O N

a favor de Don Angel HERNANDEZ LOPEZ, de nacionalidad española, residente en Barcelona, calle Farigola, 20, por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES RESINOSAS".

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a la preparación de nuevas composiciones de barnices resinosos utilizables en la preparación de laminados termoestables resistentes al fuego y de cierto grueso.

5. Es conveniente, particularmente en la industria eléctrica, disponer de laminados resinosos de gran resistencia al fuego y que posean buenas propiedades de resistencia eléctrica, tanto en seco como en condiciones de humidificación, y al mismo tiempo tengan una
10. elevada tenacidad y otras propiedades físicas. Los la-

26 83 91



minados resinosos de este tipo en forma de planchas, tubos, canales, ángulos y otras formas son particularmente deseables en mecanismos interruptores, tableros de mando, conmutadores de tornas y otros aparatos eléctricos que pueden estar sujetos a arcos eléctricos debidos a la apertura de contactos.

5. Se prepara laminados de gran resistencia al fuego con excelentes propiedades mecánicas y eléctricas, empleando el barniz resinosos compuesto de fenol-diciandiamida-formaldehido, descrito en la solicitud canadiense número 688.805. Sin embargo, al moldear laminados que contienen una resina de fenol-diciandiamida-formaldehido y láminas de un material fibroso, tiene lugar una reacción fuertemente exotérmica. Esta reacción exotérmica se ha haciendo más difícil de controlar a medida que aumenta el grueso del laminado. Durante el moldeo de laminados hasta 13 mm de grueso no se encuentra gran dificultad, ya que el calor desarrollado se disipa a las platinas de la prensa lo suficientemente deprisa para que el laminado no se resquebraje, carbonice, o descomponga.

10. En la manufactura de laminados más gruesos de 13 mm, es difícil controlar la cantidad de calor desarrollado por la reacción exotérmica, y como resultado, el laminado tiene grandes áreas carbonizadas en el centro, que lo hacen inservible. Estos gruesos laminados también han estallado en la prensa, haciendo volar pedazos del laminado en todas direcciones.

26 8391



5. En muchas aplicaciones es deseable emplear elementos laminados de 13 a 50 mm, o más, de grueso. Junto a las excelentes propiedades de resistencia al fuego de los laminados de fenol-diciandiamida-formaldehido, los laminados moldeados apropiadamente poseen sobresalientes propiedades eléctricas y mecánicas, y pueden emplearse en muchas aplicaciones donde la resistencia al fuego no sea particularmente importante.

10. El objeto de la presente invención es conseguir productos de reacción resinosos termoestables, al reaccionar fenol, diciandiamida y formaldehido, a fin de obtener resina de fase A, de tal naturaleza que posea una reacción ex térmicamente baja cuando se aplique a láminas de material fibrosos y se cure bajo presión y en caliente.

15. Otra finalidad de la invención es conseguir laminados termoestables relativamente gruesos conteniendo una hoja de material fibroso y un producto termoestable de la reacción de fenol-diciandiamida y formaldehido, cuyos laminados tienen una gran resistencia al fuego, buenas propiedades aislantes eléctricas, y alta resistencia física.

Otros objetos de la invención serán en parte obvios, y en parte irán apareciendo más adelante.

25. Se ha encontrado un nuevo proceso para la preparación de resinas de fenol-diciandiamida-formaldehido, por el que la reacción exotérmica que tiene lugar durante el moldeo de laminados resinosos se reduce conside-



26 83 91⁵

- rablemente y redundará en la posibilidad de elaborar laminados más gruesos de lo que hasta ahora era posible. Estos se logra mezclando y haciendo reaccionar los diversos componentes de la resina en cierto orden específico y en ciertas condiciones particulares.
5. El barniz resinosos de la presente invención, se obtiene de la reacción entre fenol diisocianamida y formaldehído, en la proporción de 1 mol de fenol, 0,8-2 moles de diisocianamida, y 0,5-0,9 moles de formaldehído acuoso por cada mol de fenol y diisocianamida combinado. En la reacción está presente, agua, ordinariamente suministrada como parte de la solución de formaldehído (37-40%) y ascendiendo al menos al 10% del peso de los reactivos sin exceder ordinariamente del peso de éstos. La mezcla reacciona en presencia de un catalizador alquilolefínico durante 1/2 hora al menos, y preferiblemente refluendo durante 1-2 horas, siendo seguidamente deshidratado bajo un vacío de al menos 635 mm de columna de mercurio, mientras se calienta hasta que prácticamente toda el agua se ha separado.
10. La deshidratación al vacío se realiza a una temperatura de 80-105°C hasta que una muestra de la resina enfriada hasta la temperatura ambiente, 25° C, es frágil. Una tira de esta resina adecuadamente reaccionada,
15. se rompe cuando se dobla ligeramente a la temperatura ambiente. Cuando se consigue esta condición se añade al producto deshidratado de la reacción un disolvente volátil y una cantidad suficiente de compuesto de hexa-
- 20.
- 25.



26 8391

5 JUN

metilenotetramina a fin de elevar la relación total de formaldehído a fenol y diciandiamida hasta un valor de 0,95 a 1,5. Esta mezcla se refluja entonces durante el menos 1/2 hora, y preferiblemente de 1 1/2 a 2 horas. Después de este período de reflujó se deja enfriar el barniz resinoso hasta la temperatura ambiente.

5.

El barniz puede incluir una pequeña cantidad del orden del 2-10% en peso de sólidos finamente divididos, tales como sílice, óxido aluminico, óxido anti-mónico, u otros sólidos refractarios similares, a fin de impartir mayor resistencia a las llamas.

10.

El barniz resultante se aplica a láminas de materiales fibrosos y particularmente a materiales fibrosos celulósicos, tales como papel kraft, papel alfa y tela de algodón. Se puede obtener laminados de excepcional resistencia a las llamas y resistencia física aplicando el barniz a materiales celulósicos. Sin embargo, se pueden utilizar otros materiales fibrosos, tales como tela de vidrio, hilachas de vidrio, tela de asbesto, tela de nylon y otros tejidos resinosos sintéticos o mezclas de dos o más materiales fibrosos, como por ejemplo una tela tejida con una mezcla de nylon y algodón.

15.

20.

La hoja de material fibroso se sumerge en el barniz una o más veces hasta que ha recogido sólidos resinosos por valor de 0,7 a 2 veces el peso del material fibroso seco, y éste impregnado de barniz pasa por un horno u otro secador después de cada inmersión para

25.



268391

25 JUN

- separar el disolvente volátil. Durante el secado es aconsejable calentar el material fibroso tratado con el barniz a una temperatura de 110-150° C durante un breve período a fin de separar rápidamente el disolvente y acelerar adecuadamente el curado de la resina a la fase "B". El calentamiento de la resina de fenol-diciandiamida-formaldehído aplicada en esta fase se controla de tal modo que el tejido tratado tiene un "verdor" de 0,5 a 10%. El verdor se determina colocando un pequeño pedazo de la lámina de material tratado con resina en una prensa a 175° C y a 68 kg cm² durante 5 minutos y midiendo la cantidad de resina expulsada de la muestra, esto es, la resina que se extiende por el exterior del propio material fibroso, y determinando la proporción de la resina exudada al total de la resina contenida en la muestra. Un verdor de 10% es relativamente elevado y es apropiado para la fabricación de ciertos productos, tales como tubos, que precisan un considerable flujo de resina entre los laminados, a fin de que puedan curarse adecuadamente. Por otra parte, un verdor de 0,5 % es relativamente bajo, pero es particularmente apropiado para la elaboración de gruesos laminados planos, de más de 13 mm.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

25. La lámina de material fibroso impregnada del producto resinoso de la reacción de fenol-diciandiamida-formaldehído en la fase "B", puede moldearse en forma de laminados, tubos y otras formas superponiendo una pluralidad de capas del material fibroso tratado



26 83 91

y comprimiéndolas a presiones de 10 a 340 kg cm² a temperaturas de 135-165° C. Sería preferible que las láminas de material fibroso sea picado macerado o sometido a otro tratamiento parecido, y los elementos moldeados

5. a partir de estos materiales desmenuzados. Naturalmente, los productos de mayor resistencia se consiguen con laminados hechos con capas superpuestas del material fibroso tratado.

10. El siguiente ejemplo es ilustrativo de la preparación de un barniz resinoso de fenol-diciandiamida-formaldehido según un método anteriormente establecido en la aplicación de Baldwin, que ya hemos mencionado.

EJEMPLO I

15. En una caldera de reacción calentada por vapor se introduce los siguientes productos:

	partes en peso
Fenol	560
Diciandiamida	500
Formaldehido (37 %)	1160
20. Amoníaco (28 %)	22 1/2

25. El amoníaco y el formaldehido se mezclan antes de introducirlos en la caldera con el resto de los ingredientes, siendo el pH de la mezcla 8,5 aproximadamente. La mezcla se calienta lentamente, y a 80°C tiene lugar una reacción exotérmica que eleva la temperatura hasta unos 95° C. Entonces se suministra calor adi-



- 5 JUN

268391

cional a fin de causar el reflujo de la mezcla que dura unos 90 minutos, y la misma se deshidrata bajo un vacio de 686 mm de columna de mercurio, elevando durante la deshidratación la temperatura hasta unos 75° C. Prácticamente se separa toda el agua. El producto resultante de la reacción se disuelve entonces en una mezcla compuesta por 610 partes en peso de etanol del 95%, y 290 partes en peso de agua. El barniz resultante tiene una viscosidad de aproximadamente 250 centipoise, y 52-55% de sólidos resinosos recuperables. El tiempo de fijado del barniz es de aproximadamente 16 minutos a 153° C.

El ejemplo siguiente es ilustrativo del barniz resinoso de fenol-diciandiamida-formaldehido preparado de acuerdo con la presente invención.

EJEMPLO II

En una vasija de reacción calentada por vapor se introduce los siguientes productos:

	partes en peso
20. Fenol	120
Diciandiamida	105
Formaldehido (37%)	150.
Trietanolamina	4,8

La mezcla se calienta lentamente, y a 80° C tiene lugar una reacción exotérmica que eleva la temperatura hasta unos 95° C. Entonces se suministra ca-

26 83 91 -5



lor adicional a fin de causar el reflujo de la mezcla. El reflujo de la mezcla dura 2 horas, y ésta se deshidrata bajo un vacío de 686 mm de columna de mercurio, elevando durante la deshidratación la temperatura hasta unos 85° C. Prácticamente se separa toda el agua. Las deshidratación al vacío se efectúa hasta que la resina enfriada a la temperatura ambiente se vuelve frágil. Al producto de la reacción se añade lo siguiente:

10.		partes en peso
	Etanol (95%)	126
	Agua	63
	Exemetilenotetramina	30

15. Esta mezcla se calienta lentamente para que refluje durante 2 horas. Al final del período de reflujo la mezcla se deja enfriar hasta la temperatura ambiente. El barniz resultante tiene una viscosidad de unos 150 centipoise y 52-55% en peso de sólidos resinosos recuperables. El tiempo de fijado del barniz es de unos 17 minutos a 153° C. Su peso específico es de 1,000 a 1,115.

20.

EJEMPLO III

25. El barniz del ejemplo I se emplea para impregnar láminas de 300x300x0,25 mm de papel alfa, siendo el 53% en peso del papel impregnado hasta un "verdor" del 0,5%, de sólidos resinosos. Se preparan laminados con

26 83 91

5 JUN 1951



5. el papel impregnado, superponiendo un número suficiente de láminas para conseguir elementos consolidados de 20 mm de grueso. Las capas superpuestas se consolidan a 84 kg cm² siendo la temperatura de las planchas de la prensa de 145° C. En los laminados se incrustan pares termoeléctricos y se anota la elevación de la temperatura a diversos intervalos de tiempo. La máxima temperatura observada fué de 230° C (85° C por encima de la temperatura de las planchas de la prensa).

10.

EJEMPLO IV

15. El barniz del ejemplo II se emplea para impregnar láminas de 300x300x0,25 mm de papel alfa, siendo el 53% en peso del papel impregnado a un "verdor" del 0,5% de sólidos resinosos. Se preparan laminados de 20 mm y se ensayan según el mismo sistema del ejemplo anterior, siendo la temperatura de las planchas de la prensa de 143° C. El máximo incremento de temperatura observado es de 170° C. (sólo 27° C por encima de la temperatura de las planchas de la prensa).

20.

25. Se comprenderá que las composiciones resinosas de la presente invención pueden prepararse substituyendo todo o parte del fenol por cresol. También pueden emplearse para acelerar la reacción catalizadores mono- di- y tri- alquilolamínicos teniendo grupos alquilol de hasta cuatro carbonos. Como ejemplo de catalizadores alquilolamínicos tenemos la monoetanolamina, la dietanolamina, y la triisopropanolamina. Pueden emplearse mez-

268391⁻⁵³



5. olas de dos o más alquilolaminas. El catalizador puede usarse en una cantidad de 0,1 a 5% del peso del fenol. Se puede substituir el amoniaco por una parte del catalizador alquilolamínico que ordinariamente no excede del 50% en peso del catalizador.

10. Al preparar la composición impregnante del barniz de la presente invención, se ha conseguido resultados particularmente buenos usando como disolvente volátil una mezcla de etanol y agua, en la que el agua importa menos del 50% en peso de la mezcla. Sin embargo, pueden utilizarse otros alcoholes como metanol, isopropanol o propanol, solos, mezclados con etanol, o con agua y etanol.

15. Los ejemplos, así como la descripción anterior, son ilustrativos y no limitativos de la presente invención.

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de introducción:

20. 1. Procedimiento para la obtención de composiciones resinosas, que consiste en reflujaer 1 mol de fenol con 0,8-2,0 de diclondiamida, y 0,5-0,9 moles de formaldehido por cada mol de fenol y diclondiamida combinados, durante 1/2-2 horas en presencia de 0,1-5,0%



258391

5. en peso del fenol, de un catalizador alquilolamínico con menos de 4 carbonos en los radicales alquilol; evacuar el producto de reacción reflujaado bajo un vacío de al menos 685 mm de mercurio mientras se suministra calor hasta un punto tal que una muestra a la temperatura ambiente sea quebradiza; adicionar seguidamente al producto de reacción reflujaado, un disolvente volátil seleccionado entre al menos uno de los grupos de monoalcoholes alifáticos de 1 a 3 átomos de carbono, con un máximo de 50% de agua, y una cantidad de hexametilenotetramina suficiente para elevar la relación de la cantidad total de formaldehído al fenol y dicianidamida combinados, hasta un valor de 0,95:1,5; reflujaar por un espacio de tiempo de 1/2 horas, y posterior enfriamiento hasta la temperatura ambiente.
- 10.
- 15.

2. Procedimiento para la obtención de composiciones resinosas, según la reivindicación 1, en el que el catalizador alquilolamínico es trietanolamina.

- 20.
3. Procedimiento para la obtención de composiciones resinosas, según la reivindicación 1, en el que el amoniaco es substituído por parte de la alquilolamina.

- 25.
4. Procedimiento para la obtención de composiciones resinosas.

Todo ello según queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva, la cual consta de

26 83 91⁵ J



trece hojas foliadas, escritas a máquina por una sola
cara.

Barcelona, a 5 de junio de 1961.

Angel HERNANDEZ LOPEZ

p.a.

I. PONTI