

3 0 2 3 3 6

CASE 5332/E.



3 0 2 3 3 6

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CUERPOS ESTRATIFICADOS TEÑIDOS", a favor de la firma CIBA, SOCIETE ANONYME, residente en SUIZA (BALE).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Conocida es la preparación de cuerpos estratificados mediante prensado de papeles que contienen substancias resinosas, a temperatura elevada. Se obtienen por ejemplo cuerpos estratificados valiosos si para ello se trata con una

5. resina de melamina una capa exterior de papel. Para los cuerpos estratificados teñidos, esta capa exterior debe contener también el colorante. A la solidez a la luz de los cuerpos estratificados teñidos se plantean grandes exigencias, de



302336

- modo que por lo general no entra en consideración la tinción con colorantes básicos o directos. Se obtienen generalmente buenas propiedades de solidez a la luz si se emplean preparados a base de pasta de papel teñida con pigmento. Pero la tinción del
5. papel en la pasta sólo se realiza, por motivos económicos, en partidas muy grades, que a menudo superan la demanda de papel para cuerpos estratificados en determinados matices. Ahora bien, si se intenta añadir el pigmento colorante, no a la pasta de papel, sino al condensado previo de resina con que se trata el pa-
10. pel, aplicar éste condensado al papel de la manera ordinaria y prensar el papel como es costumbre para forma cuerpos estratificados, se obtienen tinturas muy desiguales y por lo tanto cuerpos estratificados inutilizables.

- Por el procedimiento que aquí se expone, en cambio,
15. se logra, mediante la adición de pigmentos al condensado previo de resina con que ha de tratarse el papel, preparar cuerpos estratificados teñidos con uniformidad y satisfactorias también en las demás propiedades. Este procedimiento para la preparación de cuerpos estratificados teñidos, mediante prensado de
20. materiales de capa a temperatura alta, con empleo de a lo menos una capa de papel resinosa, tratada con un aminoplasto endurecible, se caracteriza por emplearse un papel al que se ha aplicado un apresto, de preferencia acuoso, que contiene:

25. un condensado previo de un aminoplasto endurecible,
un colorante insoluble en agua,



302336

una materia de relleno, y de preferencia también
un fijador de colorante y/o
un humectante amonactivo no ionógeno.

Los papeles requeridos para las demás capas del

5. cuerpo estratificado pueden estar constituidos de la manera ordinaria. Predominantemente se emplea aquí papel grueso de celulosa sulfítica o sulfática sin blanquear, que se ha embebido con una solución acuosa de resina de fenol y formaldehido. En general, estas capas internas que ya no se ven en el cuerpo estratificado acabado, y particularmente también la capa posterior, pueden ser de cualquier composición, por ejemplo de madera (placas contrachapeadas), de fibras de vidrio o de resinas sintéticas, con o sin material de relleno, y elegirse según la misión que deban cumplir los cuerpos estratificados, si han de servir por ejemplo únicamente de revestimiento o complementariamente de medios para el aislamiento térmico y/o acústico.

- En concepto de capa visible se aplica según el invento una capa de papel tratada con un aminoplasto endurecible. Para ellos se emplea convenientemente papel del blanco más puro posible, o sea celulosa, pura, blanqueada químicamente, y si se quiere, aclarada ópticamente. Como el apresto de resina que se ha de aplica al papel según el procedimiento aquí expuesto debe contener ya un material de relleno, es posible emplear un papel que por su parte contenga muy poca o ninguna materia de relleno. En muchos casos se recomienda también aplicar, debajo



y/o encima de la capa de papel pigmentado, una capa delgada, transparente por lo menos en el caso de las capas cobertoras y de conveniencia constituida por papel de alta calidad.

- El apresto acuoso que ha de aplicarse al papel debe contener un condensado previo de un aminoplasto endurecible. Entran en consideración sobre todo los condensados previos de resina, simples o modificados, de la serie melamínica, en particular metilolmelaminas, por ejemplo los productos de reacción de melamina y formaldehído con una proporción molecular entre
- 5.
10. 1:2 y 1:3.

- En concepto de colorantes insolubles en agua cabe considerar particularmente los pigmentos inorgánicos y los orgánicos, Estos deben hallarse convenientemente en distribución fina, por ejemplo en un tamaño de partículas de 5 micras a lo sumo. La constitución química del pigmento sólo tiene en general importancia por el hecho de que los pigmentos deben presentar de por sí una solidez a la luz suficiente para el empleo
- 15
- propuesto. Es ventajoso utilizar los pigmentos en forma de dispersiones acuosas, o sea de preparados listos que contienen el
20. pigmento finamente disperso en el agua, eventualmente con ayuda de un dispersante.

- En concepto de material de relleno se emplea, como de costumbre, dióxido de titanio o preferentemente sulfuro de zinc, por ejemplo. También el material de relleno es ventajoso
25. que se halla en distribución fina y puede emplearse asimismo



302336

ventajosamente como dispersión acuosa.

Además, se emplea simultáneamente con ventaja un fijador de colorante, que puede elegirse entre los productos conocidos para este fin. Se logran resultados sumamente buenos

5. con productos de reacción de diciandiamida, formaldehído y cloruro de amonio.

Es recomendable la adición de un humectante no iónico o, en particular, de un humectante anionactivo, por ejemplo de sodio dibutilnaftalinsulfónico.

10. Por último, son posibles también otras adiciones, en particular de aclaradores ópticos, por ejemplo de la serie de los ácidos bis-triazinilamino-estilbendisulfónicos.

- Las proporciones cuantitativas de las materias citadas, presentes en el apresto acuoso, pueden variarse dentro de
15. amplios límites. La cantidad del pigmento se determina según la intensidad de colorido deseada. La cantidad del condensado previo de aminoplasto debe ser suficiente para la formación de la capa, pero también para aglomerar el pigmento y la materia de relleno, y es, por ejemplo, de 100 a 200%, calculado como sustancia anhidra y en relación al papel que se ha de teñir. La
 20. cantidad de material de relleno, calculado de la misma manera, debe ser por lo menos del 5% y a lo sumo del 20%. Del fijador de colorante se requiere en general entre 0,1 y 2%, mientras que la cantidad del agente humectante que, si conviene, se emplea conjuntamente debe ser pequeña, por ejemplo entre 0,1 y 1%
 - 25.



002336

aproximadamente (siempre calculando de la manera indicada).

Estos aprestos pueden aplicarse al papel de la manera ordinaria, ya de sí conocida, por ejemplo por el procedimiento de inmersión en cuba. Mediante medidas apropiadas, por ejemplo expresión del exceso, se cuida con ventaja de una impregnación o estratificación regulares del papel. Luego debe secarse el papel, por ejemplo a temperatura que no ocasionen todavía ningún endurecimiento importante. En ocasiones pueden producirse con el papel cierto endurecimiento previo antes de someterlo, junto con otros componentes de las capas, al endurecimiento definitivo para formar el cuerpo estratificado deseado.

Esto último se efectúa la mayoría de las veces, como es sabido, impregnando primeramente uno por uno con los aprestos de resina convenientes todos los componentes de las capas, por ejemplo otros papeles, vellón, tejido, etc., secándolos uno a uno, depositándolos uno sobre otro y uniéndolos entre sí mediante la acción de temperatura, y presión elevadas. Aquí tampoco se necesitan por lo general, para las capas de aminoplasto, catalizadores de endurecimiento. Se actúa convenientemente con placas cromadas esmaltadas a temperaturas entre 130 y 180°C y presiones entre 50 y 150 kg/cm². Para que los cuerpos estratificados no queden pegados a las placas de prensa, es ventajoso que, antes de sacar de la prensa los cuerpos estratificados, se enfría el conjunto hasta unos 50 a 20° C.



302336

El tiempo usual de permanencia en la prensa es, por ejemplo, de unos 5 a 15 minutos.

Con el procedimiento aquí expuesto se tiñen muy uniformemente los cuerpos estratificados. Además, el procedimiento se distingue por un rendimiento tintóreo sumamente bueno, por cuanto en muchos casos se obtiene con la misma cantidad de colorante una tintura notablemente más intensa que con el modo operativo conocido, en el que se pigmenta la pasta de papel.

En los ejemplos que siguen, igual que en la descripción que antecede, las partes significan, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso.

EJEMPLO 1.

15. 100 partes de un producto de reacción de melamina pura y formaldehído, en la proporción molecular 1:2, se disuelven agitando en 55 partes de agua descalcificada, a temperatura de 40 a 50° C. Después del enfriamiento, se añaden 5 partes de una dispersión acuosa al 10% de alfa-cuproftalocianina con un tamaño de partículas de 5 micras a lo sumo, luego 15 partes de una dispersión acuosa fina de sulfuro de zinc al 50%, después 0,5 partes de la solución acuosa al 55% de un producto de reacción de 1 mol de dicianidamida, 1 mol de cloruro de amonio y 2 moles de formaldehído, y por último 5 partes de una solución al 10% de sodio diisobutilsulfónico. Con el apresto de resina



302336

de melamina, de color azul, así obtenido se impregna uniformemente un papel blanco cuyo peso por metro cuadrado es de 150 g. Después de eliminar el exceso por medio de un dispositivo apropiado, se seca el papel a 80° C durante 20 minutos, con lo que

5. se produce hasta cierto grado condensación de la resina melamínica.

Para la preparación de un cuerpo estratificado, se emplean las siguientes capas sueltas:

10. a) papel grueso, de celulosa sulfítica o sulfática sin blanquear (el llamado papel Kraft), que ha sido empapado con una solución acuosa de resina de fenol-formaldehído, exprimido y secado;
15. b) papel blanco para capa intermedia (hoja de barrera), que se ha impregnado con una solución acuosa del producto de reacción de melamina-formaldehído citado antes, exprimido y secado;
20. c) papel que se ha tratado según las indicaciones anteriores con el apresto de resina pigmentada.

Trozos igualmente grandes del material así preparado previamente, se depositan unos sobre otros, disponiendo primeramente 3 a 5 capas del papel a), una capa del papel b) y una capa del papel c); todo éllo se recubre por el lado coloreado con una placa

25. cromada esmaltada y se prensa durante 15 minutos a 145° C y 100

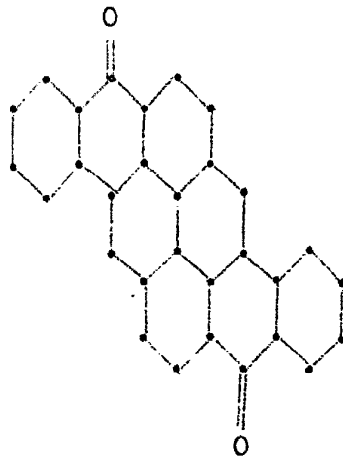


1934

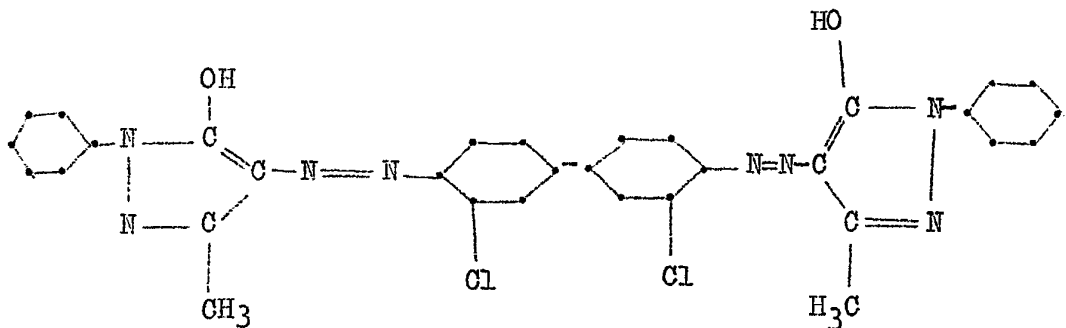
2336

kg/m². Luego se enfría hasta 30° C y se saca de la prensa el cuerpo estratificado producido. Este aparece teñido en la cara superior con un matiz azul muy uniforme.

En lugar de la dispersión acuosa de alfa-cuproftalocianina pueden emplearse también dispersiones acuosas de los colorantes de las fórmulas siguientes:



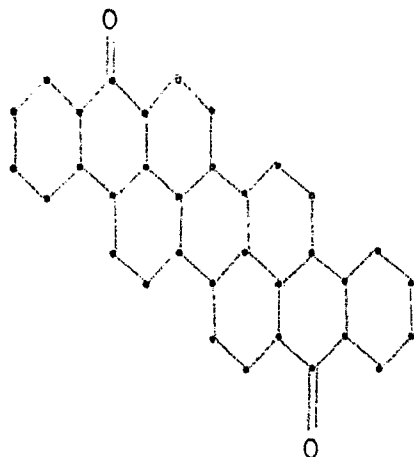
anaranjado



anaranjado



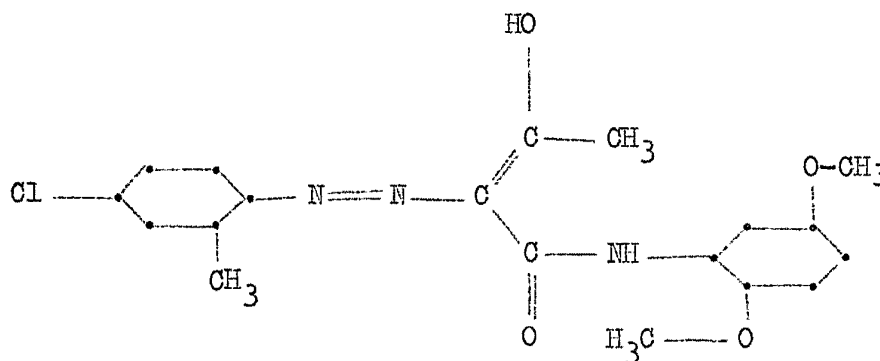
302333



violado

EJEMPLO 2.

En 200 partes de una solución acuosa al 60% de un producto de reacción de melamina y formaldehído, se mezclan bien a 30° C y agitando 24 partes de una dispersión acuosa de dióxido de titanio al 40%. Luego, con agitación constante, se añaden 40 partes de una dispersión acuosa al 30% del colorante de la fórmula



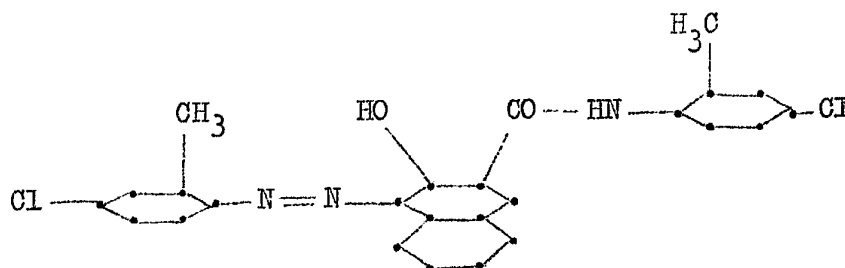


302336

- con un tamaño de partículas de 3 micras a lo sumo, así como 0,6 partes de una solución acuosa al 55% de un producto de reacción a base de 1 mol de diciandiamida, 1 mol de cloruro de amonio y 2 moles de formaldehído, y 6 partes de una solución acuosa al
5. 10% de sodio isobutilsulfónico, Con el apresto de resina melamínica, de color amarillo, que así se ha preparado se impregna uniformemente un papel blanco cuyo peso es de 130 g/M². La impregnación, el secado y el prensado, hasta formar un cuerpo de prensa estratificado teñido muy uniformemente de color amarillo
10. limón, se efectúan en las condiciones expuestas en el ejemplo 1.

E J E M P L O 3.

- A 60°C y agitando, se disuelven en 70 partes de agua 100 partes de condensado previo de resina de melamina. Después del enfriamiento hasta 35°C, se introducen mediante agitación 20 partes de una dispersión de dióxido de titanio al 40% y a continuación se añaden 24 partes de una dispersión acuosa al 15% del colorante de la fórmula
- 15.



20. y 3 partes de una dispersión al 30% de hollín de lámpara, siem-



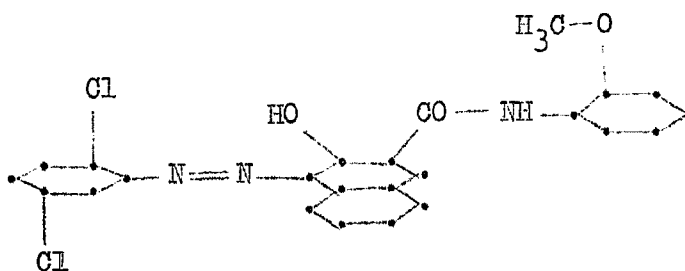
302333

pre con un tamaño de partículas de 5 micras a lo sumo, mezclando bien. Se agregan además 0,5 partes de una solución acuosa al 55% de un producto de reacción de 1 mol de dicianidamida, 1 mol de cloruro de amonio y 2 moles de formaldehido y por último 5 partes de una solución al 10% de sodio diisobutilsulfónico; se obtiene un apresto de resina melamínica de color pardo. Después de impregnación, secado y prensado tal como se ha descrito en el ejemplo 1, se obtiene un cuerpo prensado estratificado, teñido uniformemente de un color pardocastaño.

10.

E J E M P L O 4.

A 167 partes de una solución acuosa, calentada a 30° C, condensado previo de resina melamínica se añaden, con agitación constante, 13 partes de una dispersión acuosa fina de sulfuro de zinc al 50% y 25 partes de una dispersión acuosa el 15% del colorante de la fórmula



20. con un tamaño de partículas de 5 micras a lo sumo; luego se introducen mediante agitación 0,8 partes de una solución acuosa

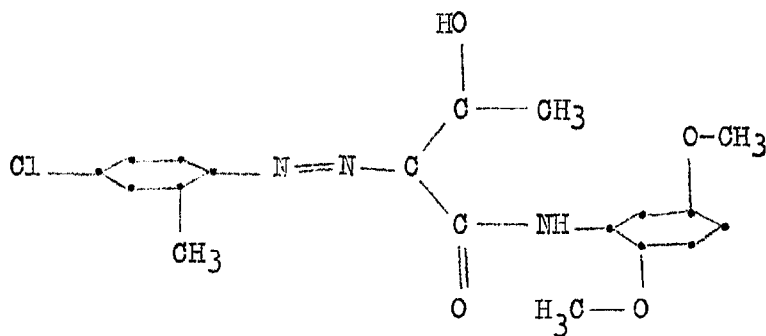


333

al 55% de un producto de reacción a base de 1 mol de dicianidamida, 1 mol de cloruro de amonio y 2 moles de formaldehido. El apresto rojo de resina de melamina así obtenido se utiliza para impregnar un papel que pesa 135 g/m². La impregnación, el secado y el prensado se realizan tal como se ha expuesto en el ejemplo 1. El cuerpo de prensa estratificado que se obtiene muestra superficialmente una capa rojoescarlata, teñida uniformemente.

E J E M P L O 5.

10. A 200 partes de una solución acuosa al 60% de condensado previo de resina melamínica, a 25° C, se añaden agitando 20 partes de una dispersión acuosa fina de sulfuro de zinc, al 50%. Después de mezclar bien, se efectúa la adición de 20 partes de una dispersión acuosa al 30% del colorante de la fórmula



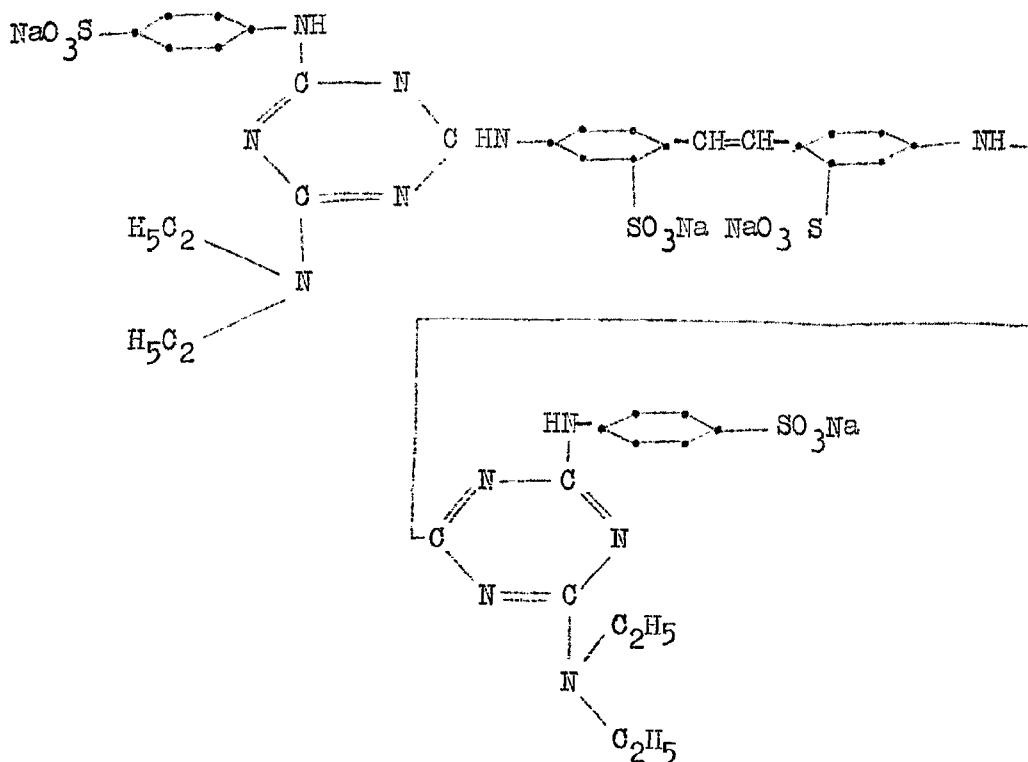
20. y 10 partes de una dispersión acuosa al 30% de beta-cuproftalo-



cianina, en todo caso con un tamaño de partículas de 5 micras a lo sumo, y seguidamente la adición de 15 partes de una solución al 10% de sodio diisobutilsulfónico. Con el apresto verde de resina melamínica así obtenido se impregna papel blanco de 150 g/m². Las condiciones de impregnación, secado y prensado son las mismas que en el ejemplo 1. Los cuerpos estratificados verdes que así se obtienen presentan una superficie teñida de verde con perfecto uniformidad.

10. EJEMPLO 6.

100 partes de condensado previo de resina melamínica, y 0,5 partes del aclarador óptico de la fórmula





3020

- se disuelven mediante agitación en 70 partes de agua a 60° C. Después del enfriamiento hasta 35°C, se introducen mediante agitación 20 partes de una dispersión al 40% de sulfuro de zinc o de dióxido de titanio. Seguidamente se agregan 0,05 partes de
5. una dispersión acuosa al 30% de alfa-cuproftalocianina con un tamaño de partículas predominante de 5 micras a lo sumo. Luego se añaden 0,5 partes de una solución acuosa al 55% de un producto de reacción de 1 mol de dicianidamida, 1 mol de cloruro de amonio y 2 moles de formaldehído. Por último, se agregan toda-
 10. vía 5 partes de una solución al 10% de sodio diisobutilsulfónico. Se obtiene un apresto azul claro. Después de la impregnación, el secado y el prensado de la manera que se ha indicado en el ejemplo 1, se obtiene un cuerpo estratificado de color azul, teñido con perfecta uniformidad, de matiz brillante y sólido a
 15. la luz.

= . =



N O T A

Descrito el objeto de la presente invención, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes suizas núm. 9162/63 del 23 de julio de 1.963, y núm. 7335/64 del

5. 5 de Junio de 1.964, existiendo en ambas unidad de invención.

10. 1. Procedimiento para la preparación de cuerpos estratificados teñidos, mediante prensado de materiales de capa a temperatura elevada, con empleo de a lo menos una capa de papel provista de colorante y tratada con un aminoplasto endurecible procedimiento que se caracteriza por emplearse un papel al que se ha aplicado un apresto acuoso que contiene un condensado previo de un aminoplasto endurecible, un colorante insoluble en
15. agua, un material de relleno, y, de preferencia también un fijador de colorante y/o un humectante.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el condensado previo de amino
20. plasto es un compuesto de melarina.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2,



1964

- 17 -

30233

caracterizado por el hecho de que el compuesto de melamina es un producto de reacción de melamina y formaldehído, preferentemente con una proporción molecular de 1:2 a 1:3.

5. 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que el colorante insoluble en agua es un pigmento finamente disperso.

10. 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que el material de relleno es sulfuro de zinc o dióxido de titanio finamente dispersos.

15. 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que el fijador de colorante es un producto de reacción de diciandiamida, cloruro de amonio y formaldehído.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho de que el humectante es sodio dibutilnaftalín-sulfónico.

20. 8. Procedimiento para la preparación de cuerpos estratificados teñidos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria



2338

descriptiva que consta de dieciocho páginas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 22 de Julio de 1964.

CIBA, SOCIETE ANONYME.

p.a.

JAIME ISERN

p. p.