

No. 325.641



325641

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INTRODUCCION

SOLICITANTE: HOOVER CHEMICAL CORPORATION

RESIDENCIA: Niagara Falls, NEW YORK 14302, EE.UU.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA PONER EN CONTACTO UN
MATERIAL CELULOSICO CON UNA COMPOSICION EN
EMULSION".

Prioridad: Patente n.º del

325641 18



1 Este invento se refiere al tratamiento de materiales ce-
lulósicos con materiales poliméricos. En un aspecto más específico,
se refiere al tratamiento de materiales celulósicos tales como el pa-
pel con resinas fenólicas y resinas de poliéster simultáneamente. La
5 invención también se refiere a nuevas composiciones que contienen po-
límeros para uso en tales procesos de tratamiento y a los productos
resultantes de los procedimientos mejorados.

 Es conocida la forma de impregnar papel con resinas fenó-
licas y de utilizar el papel tratado en el moldeo de laminados que
10 poseen buena resistencia a la humedad y buenas propiedades eléctri-
cas, tales como constante dieléctrica, factor de disipación y resis-
tencia de aislamiento. Tales laminados han sido utilizados en la pro-
ducción de placas eléctricas para uso en circuitos impresos. Las pro-
piedades de tales productos celulósicos tratados pueden mejorarse
15 tratándolos también con una resina de poliéster. Pero dado que, gene-
ralmente, las resinas fenólicas son solubles en agua y los poliéster-
res no son solubles en agua, es de esperar que en el tratamiento de
materiales celulósicos con una resina fenólica y una resina de po-
liéster a la vez sea necesario un proceso en dos etapas, y este tipo
20 de proceso es poco económico industrialmente.

 Por consiguiente un objeto de esta invención es propor-
cionar un nuevo método para el tratamiento de materiales celulósicos
con materiales poliméricos no semejantes. Otro objeto de la inven-
ción es proporcionar un nuevo método para el tratamiento de materia-
25 les celulósicos con una resina fenólica y una resina de poliéster a
la vez. Otro objeto de esta invención es proporcionar una composición
para uso en el tratamiento de materiales celulósicos que comuniquen
propiedades eléctricas superiores a los laminados moldeados a partir
de ellos. Otro objeto de la invención es proporcionar un nuevo méto-
30 do para moldear laminados superiores para uso en aplicaciones - - -

325641

18



1 eléctricas. Todavía otro objeto más de la invención es proporcionar
un papel tratado para la fabricación de laminados con propiedades
eléctricas y propiedades de "punzonado" superiores. Otro objeto más
de esta invención es proporcionar artículos laminados superiores
5 con baja constante dieléctrica, excelente resistencia de aislamien-
to y buenas propiedades de punzonado para su uso en la producción
de placas eléctricas como las requeridas en los circuitos impresos.
Estos y otros objetos se pondrán en evidencia a lo largo de la deta-
llada descripción que sigue.

10 De acuerdo con la invención, se proporciona un procedi-
miento que consiste en poner en contacto un material celulósico con
una emulsión constituida por gotitas de una solución de una resina
de fenol-aldehído disuelta en un disolvente adecuado suspendidas en
una resina de poliéster no saturado. El material celulósico tratado
15 resultante está exento de disolvente, las resinas en el mismo están
parcialmente vulcanizadas y el producto es adecuado para uso en el
moldeo de laminados por las técnicas habituales.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, se propor-
ciona una nueva composición formada por una emulsión constituida por
20 una resina de poliéster no saturado como fase continua y una solución
de una resina de fenol-aldehído en un disolvente adecuado como fase
dispersa, encontrando dicha composición utilidad en el tratamiento
de materiales celulósicos para mejorar las propiedades de los mismos.

De acuerdo con otro aspecto más de la invención, se pro-
porcionan nuevos materiales celulósicos tratados y productos moldea-
25 dos laminados a partir de los mismos, habiendo sido producidos dichos
materiales y productos utilizando los nuevos métodos y las composi-
ciones en emulsión proporcionadas por la invención.

Los materiales celulósicos útiles en la invención son
30 cualquiera de los derivados de origen natural, tales como madera,



1 algodón y similares, así como las variedades químicamente tratadas
tal como celulosa regenerada conocida comúnmente por rayón. General-
mente es preferible que el material celulósico esté consolidado en
forma de lámina auto-sustentada tal como papel o una tela tejida o
5 no tejida. El papel es el material celulósico preferido en la inven-
ción y se consideran todos los tipos de papel preparados por cual-
quiera de los procedimientos conocidos de fabricación de papel.

Los poliésteres no saturados útiles en la invención son
generalmente los conocidos corrientemente en la técnica, y en general
10 son el producto de reacción de un compuesto policarboxílico y un al-
cohol polihídrico. Por compuesto policarboxílico se entiende los áci-
dos policarboxílicos, anhídridos policarboxílicos, haluros de ácidos
policarboxílicos y ésteres de ácidos policarboxílicos. La insatura-
ción puede encontrarse en el compuesto policarboxílico, en el alcohol
15 polihídrico o en ambos. Los ácidos policarboxílicos no saturados ade-
cuados con dobles enlaces alifáticos carbono-carbono y los correspon-
dientes haluros de ácido, ésteres y anhídridos, pueden ser el malei-
co, cloromaleico, etilmaleico, itacónico, citracónico, cerónico, piro-
cocinonínico y acetilendicarboxílico, solos o mezclados.

20 Son representativos de los alcoholes polihídricos no sa-
turados con dobles enlaces alifáticos carbono-carbono que pueden ser
utilizados para proporcionar la insaturación en las moléculas de po-
liéster lineal, los compuestos tales como butenodiol, pentenodiol,
los hidroxieésteres no saturados tales como los alil o vinil glicerol
25 éteres, alil o vinil pentaeritritol éteres y similares.

Los compuestos policarboxílicos saturados útiles en la
preparación de los poliésteres pueden ser alifáticos, cicloalifáticos,
aromáticos o heterocíclicos. Son representativos de estos ácidos poli-
carboxílicos, haluros de ácido, anhídridos de ácido y ésteres de ácido.
30 el ftálico, isoftálico, tereftálico, tetracloroftálico, adípico,

325641

18



1 succínico y mezclas de éstos.

Entre los alcoholes polihídricos saturados adecuados para uso en la preparación de las resinas de poliéster se encuentran el etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, buta
5 nodiol, pentanodiol, hexanodiol, glicerol, manitol, sorbitol, bifeno
les, bifenoles sustituidos, bifenoles hidrogenados y mezclas de los
mismos.

Las propiedades de los poliésteres pueden variarse utilizando mezclas de los diversos tipos de ácidos y alcoholes, tal como
10 un ácido no saturado, un ácido saturado y un alcohol saturado.

Con frecuencia, se desea emplear en la invención poliésteres no saturados resistentes a la llama. Esta condición es cumplida por los poliésteres no saturados que contienen un aducto de hexahalociclopentadieno y un compuesto policarboxílico que contenga una
15 insaturación alifática carbono-carbono o un aducto de hexahalociclopentadieno y un alcohol polihídrico que contenga una insaturación alifática carbono-carbono. Los poliésteres no saturados preferidos son los productos de reacción de un aducto policarboxílico de hexahalociclopentadieno, otro compuesto carboxílico que contenga una insaturación carbono-carbono y un alcohol polihídrico. Un producto de este tipo está descrito y reivindicado en la patente estado-unidense número 2.779.701, concedida el 29 de enero de 1957. Otros métodos para incorporar un aducto policarboxílico o de alcohol polihídrico del hexahalociclopentadieno comprenden: (1) la reacción de un aducto
20 policarboxílico de hexahalociclopentadieno y un alcohol polihídrico no saturado que contenga una insaturación alifática carbono-carbono, descrita y reivindicada en la patente estadounidense número 2.863.794, concedida el 9 de diciembre de 1958; (2) la reacción de un aducto de alcohol polihídrico de hexahalociclopentadieno con un compuesto policarboxílico que contenga una insaturación alifática carbono-carbono
30

325641

18 ABR



1 descrita y reivindicada en la patente estado-unidense número - - -
2.779.700, concedida el 29 de enero de 1957; y (3) la reacción de un
aducto de alcohol polihídrico de hexahalociclopentadieno con otro al
cohol que contenga una insaturación alifática carbono-carbono y un
5 ácido policarboxílico, descrita y reivindicada en la patente estado-
unidense número 2.853.795, concedida el 9 de diciembre de 1958. Un
método alternativo de incorporar un aducto de hexahalociclopentadieno
a la resina de poliéster consiste en hacer reaccionar una resina de
poliéster no saturado con un compuesto copolimerizable que contenga
10 un aducto de hexahalociclopentadieno, tal como el descrito y reivin-
dicado en la patente estadounidense número 2.783.215, concedida el
26 de febrero de 1957. Las resinas de poliéster que contienen los
aductos policarboxílicos y de alcohol polihídrico del hexahalociclo-
pentadieno pueden modificarse por incorporación a las mismas de áci
15 dos y anhídridos carboxílicos saturados como se describe y reivindi-
ca en la patente estadounidense número 2.890.144, concedida en 9 de
junio de 1959 y la número 2.898.256, concedida el 4 de agosto de
1959. Cuando se utiliza en esta descripción, el término compuesto po
licarboxílico se refiere a los ácidos policarboxílicos anhídridos
20 de ácido, haluros de ácido y ésteres de ácido, ya sean de tipo alifá-
tico o aromático.

Entre los aductos de hexahalociclopentadieno y compuestos
policarboxílicos que pueden utilizarse, se encuentran: ácido 1,4,5,
6,7,7-hexaclorobiciclo-(2,2,1)-5-hepteno-2,3-dicarboxílico; anhídrido
25 1,4,5,6,7,7-hexaclorobiciclo-(2,2,1)-5-hepteno-2,3-dicarboxílico;
anhídrido 1,4,5,6,7,7-hexaclaro-2-metilbiciclo-(2,2,1)-5-hepteno-2,3-
dicarboxílico; el éster mono o dimetilico del ácido 1,4,5,6,7,7-hexa-
clorobiciclo-(2,2,1)-5-hepteno-2,3-dicarboxílico; ácido 1,4,5,6-tetra-
cloro-7,7-difluorbiciclo-(2,2,1)-5-hepteno-2,3-dicarboxílico; anhídri-
30 do 1,4,5,6,7,7-hexaclorobiciclo-(2,2,1)-5-hepteno-2-acético-2-carboxí-

325641



1 lico; y cloruro de 1,4,5,6,7,7-hexaclorobiciclo-(2,2,1)-5-hepteno-
2,3-dicarbonilo, que es el aducto del hexaclorociclopentadieno con
cloruro de fumarilo.

5 Entre los aductos de hexahalociclopentadieno y alcoholes
polihídricos que pueden ser utilizados se encuentran: 1,4,5,6,7,7-
hexacloro-2,3,-bis-hidroximetilbiciclo-(2,2,1)-5-hepteno; 1,4,5,6,7,7-
hexacloro-2,3-bis-hidroximetilbiciclo-(2,2,1)-2,5-heptadieno;
3-(1,4,5,6,7,7-hexaclorobiciclo-(2,2,1)-5-hepteno-2-il)-metoxi-1,2-
propanodiol; 1,4,5,6-tetracloro-7,7-difluor-2,3-bis-hidroximetilbi
10 clo-(2,2,1)-5-hepteno; 1,4,5,6,7,7-hexabromo-2,3-bis-hidroxi-metilbi
ciclo-(2,2,1)-5-hepteno; 3-(1,4,5,6-tetracloro-7,7-difluorbiciclo-
(2,2,1)-5-hepteno-2-il)-metoxi-1,2-propanodiol. Estos compuestos y
los métodos para su preparación están descritos en la patente estado
unidense número 3.007.958, concedida el 7 de noviembre de 1961.

15 Se encuentra también dentro de los límites de esta inven
ción el uso de otros poliésteres que contengan halógenos tales como
los derivados del anhídrido del ácido tetracloroftálico. Los compues-
tos policarboxílicos y los alcoholes polihídricos requeridos en la
producción de los anteriores aductos y poliésteres halogenados pueden
20 ser cualquiera de los compuestos descritos anteriormente.

La temperatura de reacción entre los alcoholes polihídri-
cos y los ácidos polibásicos varía entre unos 100 y 200°C; aunque pue-
den emplearse temperaturas superiores o inferiores. Pueden añadirse
a la mezcla reaccionante catalizadores de la esterificación tales como
25 el ácido p-toluensulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido beta-naftale
nosulfónico y similares o aminas tales como la piridina, trietilamina,
quinoleina y similares. La proporción de alcohol polihídrico se contro
la aproximadamente mediante la proporción molar total de ácidos en la
mezcla reaccionante de esterificación. También se prefiere hacer reac
30 cionar los alcoholes polihídricos y los ácidos polibásicos en propor-

325641

18



1 ciones aproximadamente equimoleculares, no obstante pueden ser uti-
lizados en gran exceso bien los ácidos o bien los alcoholes, si se
desea formar una resina de poliéster de bajo peso molecular.

5 Para la vulcanización o reticulación de los poliésteres
etilénicamente no saturados puede utilizarse una diversidad de monó-
meros etilénicamente no saturados. Generalmente se prefiere realizar
la polimerización por adición puesto que entonces no se forma amonia-
co o agua como subproductos y no se plantean los problemas derivados
de ello. Los monómeros de vinilideno útiles en la vulcanización de
10 los polímeros no saturados termoplásticos son los compuestos viníli-
cos o mezclas de los mismos capaces de reticular las cadenas polimé-
ricas etilénicamente no saturadas en sus puntos de insaturación. Ge-
neralmente contienen los grupos reactivos $H_2C=C-$. Entre los ejem-
plos específicos se encuentran el estireno, cloroestirenos, metiles-
15 tirenos, tales como alfa-metilestireno, p-metilestireno, divinilben-
ceno, indeno, ésteres no saturados tales como metacrilato de metilo,
acrilato de metilo, acetato de alilo, ftalato de dialilo, succinato
de dialilo, adipato de dialilo, sebacato de dialilo, bis (alilcarbo-
nato) de dietilenglicol, fosfato de trialilo y otros ésteres alifí-
20 cos y viniltolueno, clorendato de dialilo, tetracloroftalato de dia-
lilo, los ésteres alifáticos inferiores distintos del éster metíli-
co de los ácidos acrílico y metacrílico, diacrilato, dimetacrilato
y dietilacrilato de etilenglicol, etc. El monómero puede mezclarse
25 con el polímero en cantidad suficiente para producir un polímero
termoestable y la mezcla puede calentarse a temperatura elevada en
presencia de un catalizador adecuado para reticular o vulcanizar el
polímero. Con sistemas catalizadores adecuados, tal como el naftena-
to de cobalto y peróxido de metiletiletona, se consiguen vulcaniza-
ciones a la temperatura ambiente.

30 Como se ha descrito anteriormente, el aducto del hexaha

325641

18



1 lociciclopentadieno puede introducirse en el agente de reticulación.
Entre los agentes de reticulación que pueden ser utilizados para es-
te fin se encuentran los siguientes: 1,4,5,6,7,7-hexaclorobiciclo-
(2,2,1)-5-hepteno-2,3-dicarboxilato de dialilo; 1,4,5,6,7,7-hexacloro-
5 -2-metilbiciclo-(2,2,1)-5-hepteno-2,3-dicarboxilato de dialilo; 1,2,
4,5,6,7,7-heptaclorobiciclo-(2,2,1)-5-hepteno-2,3-dicarboxilato de
dialilo; y 1,4,5,6,7,7-hexaclorobiciclo-(2,2,1)-5-hepteno-2-acetato
-2,3-dicarboxilato de trialilo. Estos compuestos pueden prepararse
haciendo reaccionar el hexaclorociclopentadieno con el ácido dicar-
10 boxílico indicado y esterificando el producto resultante con un al-
cohol no saturado tal como el alcohol alílico. Otros agentes de reti-
culación pueden emplearse ventajosamente; por ejemplo los productos
de reacción del hexaclorociclopentadieno con isopreno o butadieno
que conservan un enlace no saturado reactivo pueden utilizarse como
15 agentes de reticulación directamente sin posterior reacción.

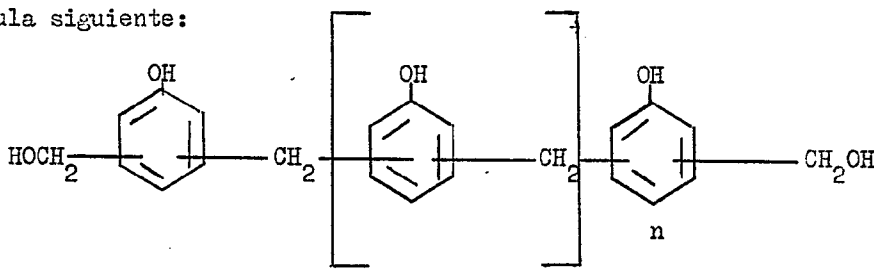
La proporción de agente olefínico de reticulación con
respecto al poliéster no saturado, puede variarse sin apartarse del
alcance de la invención, dentro de los límites máximos para cada uno
necesarios para producir una resina de poliéster infusible e insoluble.
20 En general, la concentración del poliéster no saturado en el
agente olefínico de reticulación, puede variar entre el 10 y el 90 %
aproximadamente. Preferentemente se añaden catalizadores de polimeri-
zación a la mezcla de poliéster no saturado y agente olefínico de
reticulación para efectuar la solidificación o vulcanización. Son
25 satisfactorios los catalizadores tales como el peróxido de benzoilo,
peróxido de acetilo, peróxido de laurilo, peróxido de metiletilceto-
na, hidroperóxido de cumeno y similares. Tales catalizadores se em-
plean en las proporciones del 0,01 al 10 % de la resina total, depen-
diendo de la eficacia de su acción y de si se encuentran presentes
30 o no en la mezcla sustancias que inhiban la polimerización. La reac

325641 18 v.3R



1 ción de polimerización también puede acelerarse añadiendo promotores
 tales como metales o sales metálicas, resinosos de cobalto, maleato
 de cobalto naftenato de cobalto y similares, o aminas tales como di-
 butilamina, o mercaptanos, como el dodecilmercaptano. Estos se em-
 5 plean en proporciones similares o menores a las indicadas para los
 catalizadores .

Los productos de condensación fusibles y solubles en agua
 de un fenol y un aldehído adecuados para uso como materiales de par-
 tida en la realización de esta invención son conocidos en la técnica
 10 y pueden prepararse por métodos conocidos. El condensado fenolaldehí-
 do también puede ser soluble en disolventes orgánicos tales como ace-
 tona y no debe haber progresado hasta el estado "C" insoluble o esta-
 do de resita. Cuando el fenol es el fenol simple y el aldehído es el
 formaldehído, un tipo de condensado que es muy satisfactorio contie-
 15 ne unidades de condensación que pueden ser representadas por la fór-
 mula siguiente:



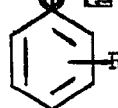
20 donde n representa un entero que varía desde 1 a 10 aproximadamente,
 y con frecuencia puede ser mayor con tal de que la resina sea fusi-
 ble y soluble en acetona o un disolvente orgánico. Preferiblemente
 el condensado de fenol-aldehído contiene más de un mol de aldehído
 25 por mol de fenol.

Entre los ejemplos de fenoles que pueden ser utilizados
 en la preparación de los condensados de fenol-aldehído para uso en la
 práctica de la invención se encuentran el fenol simple o los fenoles
 sustituidos de la siguiente fórmula general:

30 -----

325641

18



1

donde R puede ser H, F, Cl, Br o un sustituyente adecuado seleccionado entre los siguientes:

5

(a) Grupos alquilo de 1 a 18 átomos de carbono en cualquiera de sus formas isómeras y sustituido en el núcleo fenólico en las posiciones orto, meta o para;

(b) Grupos alicíclicos de 5 a 18 átomos de carbono tales como ciclohexilo, ciclopentilo, metilciclohexilo, butilciclohexilo, etc.;

10

(c) Grupos aromáticos o aralquilo de 6 a 18 átomos de carbono tales como fenilo, alfa-metilbencilo, bencilo, cumilo, etc.;

15

(d) Cetonas alquílicas, alicíclicas, arílicas y aralquílicas, donde el hidrocarburo es el definido anteriormente;

(e) Grupos alquilcarboxílicos, carboxialicíclicos, arilcarboxílicos y aralquilcarboxílicos, donde el hidrocarburo es el definido anteriormente y mezclas de los mismos.

20

Entre los fenoles sustituidos adecuados se encuentran los siguientes: p-terc-butilfenol, p-sec-butilfenol, p-terc-amilfenol, p-sec-amilfenol, p-terc-hexilfenol, p-iso-octilfenol, p-fenilfenol, p-bencilfenol y p-ciclohexilfenol, p-decilfenol, p-dodecilfenol, p-tetradecilfenol, p-octadecilfenol, p-nonilfenol, p-metilfenol, p-beta-naftilfenol, p-alfa-naftilfenol, p-pentadecilfenol, p-cetilfenol, p-cumilfenol, p-hidroxiacetofenona, p-hidroxibenzofenona, un fenol alquilado con limoneno, un fenol alquilado con ácido oleico, así como los correspondientes derivados orto y meta tales como m-butilfenol y o-butilfenol, así como mezclas de los mismos.

25

30

De todo lo anterior, se desprende que puede utilizarse

325641 18



1 prácticamente cualquier fenol en la realización de la presente inven-
ción con tal de que posea un grupo hidroxilo fenólico reactivo y que
sea capaz de reaccionar con los aldehidos tales como el formaldehido
5 para producir un condensado. Pueden utilizarse fenoles refinados pu-
ros, pero esto no es siempre necesario. Por ejemplo pueden alquilar-
se los fenoles y hacerlos reaccionar después con un aldehido forman-
do un producto crudo que puede contener una cierta cantidad de feno-
les polialquilados y no alquilados. Alternativamente puede prepararse
10 se la resina de fenol-aldehido y a continuación alquilar los núcleos
fenólicos. También pueden utilizarse mezclas de los fenoles menciona-
dos aquí.

En la producción de los condensados de fenol-aldehidos,
son satisfactorios cualquier aldehido o mezclas de aldehidos adecua-
dos capaces de reaccionar con un fenol y conteniendo no más de 8
15 átomos de carbono por ejemplo, con tal de que no contengan un grupo
funcional o estructura que sea perjudicial para la reacción de resi-
nificación o para la esterificación u oxialquilación de la resina.
El aldehido preferido es el formaldehido, que puede estar en solución
acuosa o encontrarse en cualquiera de sus formas poliméricas inferio-
20 res tales como el paraformaldehido o trioxano. Otros ejemplos de al-
dehidos son el acetaldehido, propionaldehido, butiraldehido, benzal-
dehido, furfural, 2-etilhexanal, etilbutiraldehido, heptaldehido,
glioxal, etc.

La cantidad de aldehido a condensar con el fenol puede
25 variar para preparar novolaks de pesos moleculares diversos y el pun-
to de fusión de la resina terminada puede controlarse mediante el
peso molecular del novolak. Preferiblemente, la cantidad de aldehido
varía entre 0,5 y 1,0 moles por mol de fenol cuando se utiliza un fe-
30 nol mono o difuncional. En los casos en que se utiliza un fenol tri-
funcional, el límite superior preferido de aldehido puede ser de --

32564118



1 alrededor de 0,85 moles por mol de fenol para evitar la formación
de condensados insolubles e infusibles.

En los casos en los que se prepara una resina utilizan-
do las proporciones descritas de aldehído y fenol, es preferible que
5 el aldehído y el fenol reaccionen en presencia de un catalizador al-
calino tal como amoniaco, aminas, y bases de amonio cuaternario.

Se encuentra también dentro de los límites de esta inven-
ción la preparación de condensados de fenol-aldehído utilizando por
lo menos un mol de fenol por mol de aldehído. Los fenoles y aldehi-
10 dos específicos que pueden ser utilizados son los descritos anterior-
mente y también son útiles los catalizadores alcalinos descritos.
Sin embargo lo más corriente es utilizar un catalizador ácido como
el ácido sulfúrico, clorhídrico u oxálico.

En la preparación de las composiciones en emulsión de la
15 invención, el disolvente preferido para uso con la resina de fenol-
aldehído es el agua. No obstante pueden utilizarse otros disolven-
tes que disuelvan a las resinas de fenol-aldehído, tales como mezclas
de agua y alcoholes como el alcohol isopropílico, alcohol butílico y
alcohol amílico, o mezclas de agua de acetona u otras cetonas, y simi-
20 lares. La relación de resina de poliéster a resina de fenol-aldehído
en la composición en emulsión de la invención, variará según la natu-
raleza del producto deseado. No obstante, esta relación se encontra-
rá generalmente dentro del intervalo de aproximadamente una parte en
peso de poliéster por cada parte de resina de fenol-aldehído a unas
25 20 partes de resina de poliéster por parte de resina de fenol-aldehi-
do y preferiblemente en el intervalo de 5 a 15 partes de resina de po-
liéster por parte de resina de fenol-aldehído. La relación de resina
de fenol-aldehído a disolvente en la composición en emulsión es gene-
ralmente de 0,2 a 1 parte en peso de resina de fenol-aldehído por ca-
30 da parte de disolvente, y preferiblemente de 0,3 a 0,8 partes de re-

325641¹⁸



1 sina de fenol-adelhido por parte de disolvente. La composición en
emulsión se prepara mezclando el poliéster no saturado líquido que
incluye el monómero no saturado y el catalizador, con la solución de
resina de fenol-aldehido en el disolvente. La emulsificación se rea-
5 liza frecuentemente en presencia de un agente emulsionante, pero tal
agente no siempre es necesario. Son agentes emulsionantes adecuados
los compuestos que contienen un grupo fuertemente polar unido a un
residuo aromático o alifático. Son ejemplos típicos el alcohol de al-
quilaril poliéster, monolaureato de polioxietilensorbita y el lauril-
10 sulfonato sódico.

El material celulósico que ha de ser tratado se pone en
contacto con la composición en emulsión. Esta etapa de contacto puede
llevarse a cabo de diversas formas. Por ejemplo, el material celulós-
sico puede sumergirse en un tanque que contenga la composición en
15 emulsión durante un período de tiempo adecuado en forma discontinua,
o puede hacerse pasar continuamente a través del tanque mediante unos
rodillos que facilitan el movimiento de una lámina celulósica tal como
el papel. La composición en emulsión también puede aplicarse al mate-
rial celulósico por pulverización o pasando una lámina del material
20 entre unos rodillos que han sido humedecidos con la composición en
emulsión. La temperatura del proceso puede variarse dentro de amplios
límites, pero es preferible la temperatura ambiente, o alrededor de
30°C. Cuando el material celulósico ha sido tratado por la composición
en emulsión, el exceso de emulsión se escurre o exprime y el material
25 celulósico tratado se seca a una temperatura hasta de 150°C.

Aunque no es mi deseo quedar limitado por una teoría, ac-
tualmente creo que en el procedimiento de esta invención, cuando el
material celulósico se pone en contacto con la composición resinosa
en emulsión, el disolvente presente en la emulsión penetra en las
30 fibras celulósicas y las hincha. La superficie de las fibras celulós-

325641 18



1 sicas aumenta permitiendo con ello una deposición más completa y uni
forme de la resina insoluble en el disolvente (poliéster) sobre la su
perficie de las fibras. El agrandamiento de las aberturas de las fibras
2 permiten la admisión de la resina de fenol-aldehido, que permanece co
5 mo residuo dentro de las fibras incluso después de que el disolvente se
ha evaporado en las operaciones de secado y vulcanización. Pueden in-
cluirse en la fórmula aditivos solubles en el disolvente situándolos
mediante este mecanismo en el interior de la estructura de la fibra
celulósica así como dentro de la resina encolante que rodea a la fi-
10 bra. Cuando el material celulósico se ha saturado con la emulsión y
después se seca y vulcaniza, las fibras tienden a recuperar su condi
ción original, pero la resina de fenol-aldehido y la resina de poliés-
ter permanecen bien dispersadas en el seno del material celulósico.
En la etapa de vulcanización, las resinas individuales se reticulan
15 produciendo la rigidez del producto resultante.

Los materiales celulósicos tratados según el método de
esta invención son adecuados para la producción de estructuras lami-
nadas. Tales laminados pueden prepararse fácilmente combinando varias
capas de lámina celulósica tratada con capas de otros materiales ta-
20 les como un plástico transparente como el polimetacrilato de metilo
y un material de soporte menos costoso tal como la madera. El combi-
nado se coloca en un molde al que se aplican presiones del orden de
50 a 2500 lb/in² (3,5 a 175,8 kg/cm²) para producir la estructura la-
minar deseada. Las temperaturas de moldeo son generalmente de 140 a
25 170°C. También pueden emplearse otros métodos de laminación bien co
nocidos en la técnica utilizando el material celulósico tratado de
la invención.

Los siguientes ejemplos específicos ilustran la inven-
ción pero no limitan el alcance de la misma.

325641



1

Ejemplo 1

Se prepara una composición resinosa en emulsión en la forma siguiente: Se mezclan 10 partes de peróxido de dicumilo con 1000 partes de una resina de poliéster comercial conocida con el nombre de "PRL35", que es un producto de reacción de ácidos policarboxílicos y alcoholes polihídricos, y se agita con un mezclador de hélice a 700-800 r.p.m. durante 10 minutos. Después se mezcla una resina de fenol-formaldehido (100 g), conocida con el nombre de "Durez 12704", con 50 partes de acetona seca y 100 partes de agua, con un mezclador de hélice, durante 5 minutos. Después de esto se unen las dos soluciones mientras se prosigue la agitación en el mezclador de hélice. Resulta una emulsión.

Un papel formado por alfa-celulosa de linteres de algodón de 0,014 pulgadas (0,356 mm) de espesor, se corta en hojas de 11 x 11 pulgadas (279 x 279 mm), con un peso de 15 g cada una. Las hojas se sumergen en un baño de composición resinosa en emulsión durante 5 minutos, después de lo cual se sacan del baño, se pasan por los rodillos y se secan durante 20 minutos a 100°C en una estufa con circulación de aire. Cada hoja tratada pesa unos 37 g. 5 de las hojas tratadas se apilan en una prensa y se moldean a unas 300 lb/in² (21,1 Kg/cm²) durante 12 minutos a 270°F (132°C). El laminado resultante es sometido a ensayo y resulta poseer las propiedades indicadas en la Tabla I.

25

Ejemplo 2

Este ejemplo muestra los resultados de aplicar la resina de fenol-aldehido y la resina de poliéster sobre un material celulósico en 2 operaciones independientes.

Unas hojas del mismo tipo de papel utilizado en el Ejemplo 1 se sumergen en un baño que contiene la resina de fenol-formaldehido preparada en el Ejemplo 1 durante 5 minutos y después se sacan del ba

30

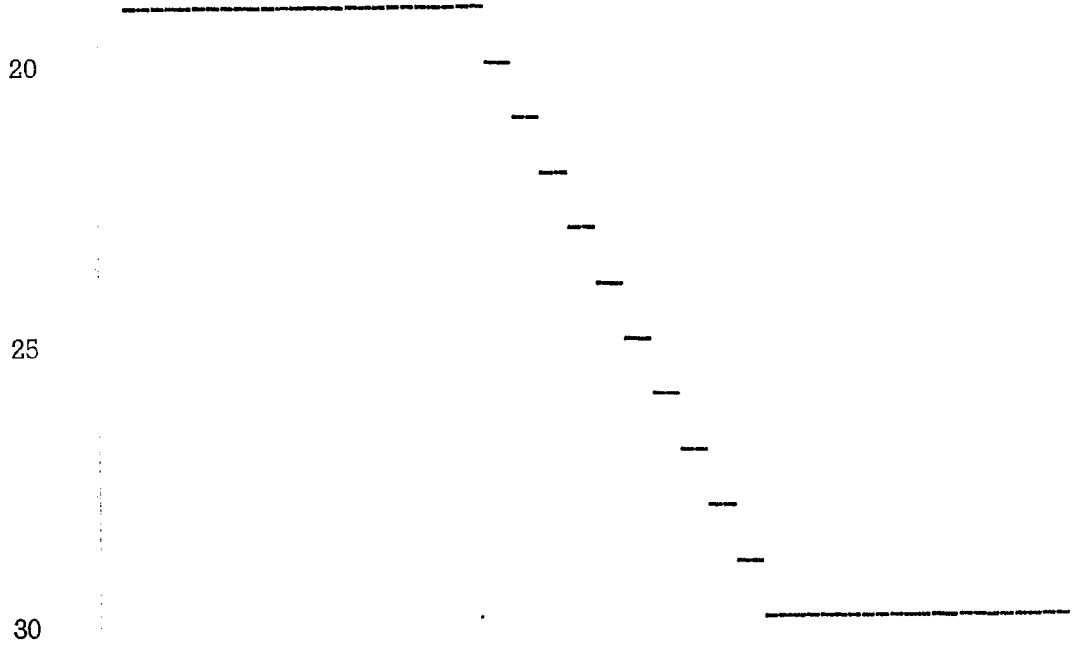
325641 18



1 ño, se pasan por los rodillos escurridores y se secan durante 5 minu
tos en una estufa a 120°C. Entonces las hojas resultantes se sumergen
en un baño que contiene la resina de poliéster utilizada en el Ejem-
plo 1, se sacan de nuevo las hojas del baño, se pasan por los rodillos
5 y se secan durante 5 minutos a 120°C. 5 de las hojas así tratadas
se apilan en una prensa y se moldean a unas 300 lb/in² (21,1 kg/cm²)
durante 12 minutos a 270°F (132°C). El laminado resultante es some
tido a ensayo y resulta poseer las propiedades dadas en la Tabla I.

10 En la siguiente Tabla I, se dan las propiedades de los la
minados producidos en los Ejemplos 1 y 2 y se comparan con las de un
laminado fenólico de tipo comercial.

15 Se observará que las propiedades de los laminados produ-
cidos de acuerdo con la invención son ampliamente superiores a las
de un laminado fenólico comercial y son iguales o mejores que las del
laminado producido en 2 etapas en la mayoría de los aspectos. De par
20 ticular importancia es el hecho de que las propiedades eléctricas
del laminado producido de acuerdo con la invención son superiores a
las del laminado producido en 2 operaciones independientes.





325641

TABLA I:

| Ensayo: | Método ASTM: | Condición de la muestra: | Ejemplo I: | Ejemplo II: | Laminado fenólico comercial NEMA GRADO XXXPG: |
|---|--------------|--------------------------|---------------|---------------|---|
| 5 Resistencia de flexión, lb/in ² (kg/cm ²). | D-790 | A | 18.000 (1265) | 18.000 (1265) | 12.000 (844) |
| Dureza Barcol. | D-570 | A | 50 - 55 | 50 - 55 | 35 - 45 |
| Absorción de Agua %. | D-150 | D-24/23 | 0,68 | 0,50 | 0,75 |
| Espesor, pulgadas (mm.) | | | 1/16 (1,587) | 1/16 (1,587) | 1/16 (1,587) |
| Constante dieléctrica, I MC. | D-150 | D-24/23 | 4.03 | 4.60 | 4.80 |
| Factor de disipación, I MC. | D-150 | D-24/23 | 0.029 | 0.040 | 0.035 |
| Resistencia de aislamiento, megohmios. | D-257 | C-96-35-90 | 240,000 | 100,000 | 20,000 |
| Contenido en papel %. | | | 47 | 40 | 40 |

15

20

25

30

325641

1

TABLA I:

| | <u>Ensayo:</u> | <u>Método ASTM:</u> | <u>Condición de la muestra:</u> | <u>Ejemplo I:</u> |
|----|--|---------------------|---------------------------------|-------------------|
| 5 | Resistencia de flexión, lb/in ² (kg/cm ²). | D-790 | A | 18.000 (12) |
| | Dureza Barcol. | D-570 | A | 50 - 55 |
| | Absorción de Agua %. | D-150 | D-24/23 | 0,68 |
| | Espesor, pulgadas (mm.) | | | 1/16 (1,58) |
| | Constante dieléctrica, I MC. | D-150 | D-24/23 | 4.03 |
| 10 | Factor de disipación, I MC. | D-150 | D-24/23 | 0.029 |
| | Resistencia de aislamiento, megohmios. | D-257 | C-96-35-90 | 240,000 |
| | Contenido en papel %. | | | 47 |

15

20

25

30



641

TABLA I:

| <u>Condición de la muestra:</u> | <u>Ejemplo I:</u> | <u>Ejemplo II:</u> | <u>Laminado fenólico comercial NEMA GRADO XXXPC:</u> |
|---------------------------------|-------------------|--------------------|--|
| A | 18.000 (1265) | 18.000 (1265) | 12.000 (844) |
| A | 50 - 55 | 50 - 55 | 35 - 45 |
| D-24/23 | 0,68 | 0,50 | 0,75 |
| | 1/16 (1,587) | 1/16 (1,587) | 1/16 (1,587) |
| D-24/23 | 4.03 | 4.60 | 4.80 |
| D-24/23 | 0.029 | 0.040 | 0.035 |
| C-96-35-90 | 240,000 | 100,000 | 20,000 |
| | 47 | 40 | 40 |

325641 18



1

Ejemplo 3

Una o más hojas de papel preparadas como en el Ejemplo 1 se apilan sobre una pieza de madera contrachapada en una prensa. El agregado se moldea a unas 300 lb/in² (21,1 kg/cm²) durante unos 5 10 minutos a 280°C. Se examina el laminado de madera contrachapada resultante y se encuentra que posee una excelente superficie lisa y lustrosa a través de la cual es fácilmente visible el grano de la madera y tiene un aspecto estético muy bueno. La composición de papel tratado constituye un excelente revestimiento protector que pro 10 porciona una mayor resistencia a la humedad y a la suciedad.

Ejemplo 4

Siguiendo el procedimiento indicado en el Ejemplo 1, se prepara una composición resinosa en emulsión mezclando durante 5 minutos 1000 partes de una resina de poliéster comercial, conocida con 15 el nombre de "HETRON 32A", preparada a partir de ácido 1,4,5,6,7,7-hexaclorobiciclo-(2,2,1)-5-hepteno-2,3-dicarboxílico, glicoles alifáticos y estireno, y 20 partes de peróxido de dicumilo. A continuación se mezclan durante 5 minutos 100 partes de una resina de fenol-formaldehído comercial, designada con el nombre de "DUREZ 12704", 20 con 50 partes de agua y 100 partes de metanol. Después de esto, se mezclan las dos soluciones durante 10 minutos y se obtiene una emulsión.

Esta composición resinosa en emulsión se emplea para tratar papel y preparar un laminado utilizando el procedimiento del 25 Ejemplo 1, Las propiedades del laminado resultante se encuentran en la Tabla II.

Ejemplo 5

Se repite el Ejemplo 4 con la excepción de que no se utiliza solución de fenol-formaldehído; es decir, el papel se trata sola 30 mente con el poliéster. Un laminado preparado a partir del papel tra-

325641

18



1 tado resultante tiene las propiedades indicadas en la siguiente Ta-
bla II:

TABLA II

| <u>Ensayo</u> | <u>Método ASTM</u> | <u>Ejemplo 5</u> | <u>Ejemplo 4</u> |
|---|--------------------|---------------------|---------------------|
| 5 Contenido en papel, % | | 45,000 | 45,000 |
| Contenido en resina, % | | 55,000 | 55,000 |
| Absorción de agua, % | D-150 | 3,120 | 0,620 |
| Constante dieléctrica, 1 MC | D-150 | 5,010 | 4,150 |
| Factor de disipación, 1 MC | D-150 | 0,068 | 0,035 |
| 10 Resistencia de aisla- miento, megohmios. | D-257 | 2,8X10 ⁷ | 2,4X10 ⁹ |

 Se observará que las propiedades del laminado preparado
de acuerdo con la invención (Ejemplo 4) son ampliamente superiores
en todos los aspectos a las propiedades del laminado que contiene
solamente la resina de poliéster (Ejemplo 5).

15 Los materiales celulósicos tratados de esta invención
pueden contener diversas proporciones de resina de poliéster a resi-
na de fenol-formaldehído, dependiendo de las propiedades deseadas en
los productos acabados. Sin embargo, esta proporción variará general-
20 mente entre aproximadamente 1 a 20 partes de resina de poliéster por
cada parte de resina de fenol-aldehído y, preferiblemente, entre unas
5 y 15 partes de resina de poliéster por parte de resina de fenol-
aldehído. Análogamente el contenido total de resina del material ce-
lulósico puede variar ampliamente, pero generalmente se encontrará
entre unas 0,5 y 1,5 partes de resina por cada parte de celulosa, y,
25 preferiblemente, entre 0,8 y 1,2 partes aproximadamente de resina
por parte de celulosa.

 Pueden introducirse diversos cambios y modificaciones
en el método y composiciones de esta invención, de la que se han des-
30 crito en esta memoria algunas formas preferidas, sin apartarse del

325641



1 espíritu y alcance de la misma. Estas modificaciones de esta invención básica han de ser consideradas como dentro del alcance y esfera de la invención.

5 En resumen, la Patente de Introducción que se solicita ha de recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para poner en contacto un material celulósico con una composición en emulsión que contiene

10 (1) Una fase dispersa constituida por una solución de una resina de fenol-aldehído en un disolvente y

(2) una fase continua constituida por una resina de poliéster no saturado formada por (a) un producto de reacción de un compuesto policarboxílico y un alcohol polihídrico y (b) un vinilideno monómero, y en secar el material celulósico tratado resultante.

15 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1 en el cual el material celulósico es papel.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 2 en el cual el papel se trata por inmersión en un baño de la composición en emulsión.

20 4. Un procedimiento según la Reivindicación 3 en el cual el papel tratado seco se vulcaniza a una temperatura comprendida entre 140 y 170°C.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 2 en el cual la resina de fenol-aldehído es una resina de fenol-formaldehído.

25 6. Un procedimiento según la Reivindicación 2 en el cual la resina de poliéster está constituida por el producto de reacción del ácido 1,4,5,6,7,7-hexaclorobiciclo-(2,2,1)-5-hepteno-2,3-dicarboxílico y un glicol alifático.

325641



1 7. Se Reivindica por último como objeto sobre el que ha
de recaer la Patente de Introducción que se solicita, por: "UN PRO
CEDIMIENTO PARA PONER EN CONTACTO UN MATERIAL CELULOSICO CON UNA -
COMPOSICION EN EMULSION".

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presen-
te Memoria descriptiva que consta de veintidós páginas mecanografía
das.

Madrid, 18 de Abril de 1966

BERNARDO UNGRIA
P.P.

10

15

20

25

30