

CASE D. 237



3285

328329

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA RESINA AMINOTRIACINICA
MODIFICADA CON ALCANOLAMINAS", a favor de la firma italiana
MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA,
domiciliada en Milan (Italia)..

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El objeto de este invento es un procedimiento para la
preparación de una resina aminotriacínica modificada con
alcanolaminas, y de sus mezclas con resinas aminotriacínicas
convencionales, apto para la producción de laminados que pue-
5. den moldearse a baja presión y configurarse ulteriormente.



328329

- Se sabe que la preparación de laminados decorativos dotados de altas características de resistencia química y física, a base de resinas de condensación de aminotriacinas y aldehidos (más particularmente, de melamina y formaldehido),
5. comprende la impregnación de materiales de refuerzo, tales como papel, telas y estera de fibra de vidrio, con las soluciones de los productos de condensación, el secado de los soportes impregnados y el moldeo de estos materiales a temperaturas comprendidas entre 130° y 150°C, bajo presiones superiores a
 10. 30 kg/cm².

Un laminado convencional moldeado a presión alta aparece constituido por 4 a 5 hojas de papel Kraft, impregnadas con resina fenólica, y una hoja de papel decorativo impregnada con resina de melamina.

15. Las hojas de papel fenólico sirven de soporte para la superficie decorativa, constituida por papel impregnado de resinas de melamina. La aplicación del laminado así preparado se efectúa pegando el laminado a la superficie que ha de revertirse, que en muchos casos está constituida por paneles de
20. madera contrachapeada o de madera de desecho.

Más recientemente se ha considerado la posibilidad de forrar directamente un panel de madera contrachapeada o de madera de desecho con una hoja de papel decorativo impregnada de una resina de melamina. Esta operación, que permite ahorrar



328329

la pegadura y cierta porción del soporte de papel Kraft, requiere sin embargo el uso de presiones de moldeo bajas (como máximo, 20 kg/cm^2 y, en general, 12 kg/cm^2), dado que las maderas contrachapadas, los paneles de madera de desecho y

5. otros materiales semejantes experimentan notables deformaciones cuando la presión es alta.

Por otra parte, las resinas melamínicas convencionales, cuando se moldean a presiones inferiores a 30 kg/cm^2 , desembocan, a causa de la fluidez insuficiente de la resina,

10. en laminados que presentan irregularidades superficiales, formación de ampollas, cráteres, etc.

Por cuanto se ha dicho resulta evidente la importancia de preparar resinas aminotriacínicas que puedan moldearse a presión baja.

15. Se conocen ya diversos procedimientos para la preparación de resinas aminotriacínicas aptas para preparar laminados que puedan moldearse a presión baja o puedan configurarse ulteriormente. La patente italiana n° 576.065, por ejemplo, describe la preparación de productos de condensación, utilizables para este fin, mediante el uso de alcoholes polivalentes.

20. Se conocen también condensados a base de aminotriacinas modificadas con ácido aminosulfónico y alcoholes alifáticos (patente italiana N° 650.237). Todos estos métodos adolecen de inconvenientes manifiestos.



328329

Actuando, por ejemplo, con ácido aminosulfónico, deben usarse cantidades considerables de alcoholes alifáticos para obtener resinas que sean suficientemente estables y puedan extenderse con facilidad sobre los papeles que han de ser

5. impregnados.

Se conocen también condensados de melamina-formaldehído-alcanolamina en diversas proporciones (patente francesa N° 880.189), en forma de pastas espesas y muy viscosas. Estos productos, sin embargo, solo son aptos para la preparación de

10. acabados para telas de celulosa.

Asimismo, sus métodos de preparación, en solución acuosa, difieren mucho del de la resina aminotriacínica modificada que constituye uno de los objetos de este invento.

La peticionaria ha descubierto ahora que es posible

15. obtener laminados moldeables a baja presión, de manera sencilla y económica, preparando una resina aminotriacínica modificada con alcanolaminas y mezclándola, en proporciones adecuadas, con las resinas aminotriacínicas convencionales.

Estas mezclas son también aptas para usarlas, con

20. muy buenos resultados, en la producción de laminados que pueden configurarse ulteriormente.

El uso de alcanolaminas, a causa de la polaridad del nitrógeno contenido en ellas, permite obtener condensados de gran solubilidad en medio acuoso, con uso o no de alcoholes.



328329

Esta mejor solubilidad permite la obtención de jarabes menos viscosos, a igualdad de contenido de resina; asimismo, sus mezclas con los jarabes aminotriacínicos normales (más particularmente, con los jarabes melamínicos) tienen

5. escasa viscosidad y permiten en consecuencia impregnar más fácilmente los varios tipos de papel para la producción de laminados.

Las alcanolaminas utilizadas en la práctica del invento son trifuncionales por lo que atañe a la condensación.

10. La reacción condensadora, en efecto, pueden desarrollarse por medio de los grupos alcohólicos o por medio de los hidrógenos activos ligados al grupo amínico. Esta característica es indudablemente favorable en la reacción de curado completo de los papeles impregnados, durante el moldeo, dado que permite

15. obtener laminados cuya superficie es extraordinariamente resistente a los esfuerzos mecánicos, térmicos y químicos, aún si el curado se realiza a baja presión.

La resina aminotriacínica modificada se prepara condensando previamente, en un medio prácticamente anhidro,

20. formaldehído en forma de paraformaldehído y una alcanolamina, de preferencia en la proporción de 1 a 3,5 moles de formaldehído por mol de alcanolamina.

Con este fin pueden emplearse diversos tipos de alcanolaminas; por ejemplo, trietanolamina, tributanolamina, etc.



1966

328329

La reacción de condensación puede desarrollarse en una amplia gama de temperaturas, pero preferentemente entre 70 y 100°C.

El precondensado obtenido es líquido y estable. Se

5. le mezcla, agitando y calentando, con una aminotriacina (más particularmente melamina; pero también pueden usarse benzoguanamina, acetoguanamina, etc.), y, si es preciso, con más paraformaldehído y se procede a la condensación.

- Lo más corrientemente: la cantidad de aminotriacina
10. en moles varía alrededor del doble de la cantidad de alcohol amina; son posibles también otras proporciones.

La cantidad total de paraformaldehído (en moles) suele ser el doble de la de las bases. Sin embargo, tampoco esta cantidad es limitativa.

15. Durante la condensación puede añadirse también cierta cantidad de tolueno y el agua formada en la reacción puede destilarse mediante el azeótropo con el tolueno.

- Esto, sin embargo, no es estrictamente necesario, y la segunda parte de la condensación puede efectuarse también en
20. presencia del agua formada en la reacción.

La condensación se lleva a cabo hasta que se termina la destilación azeotrópica o, en condiciones de reflujo, por un tiempo suficiente, como 30 a 60 minutos.



328329

Al final de la condensación, el conjunto puede diluirse con agua o con mezclas de agua y alcohol, para ajustar el contenido de resina al nivel deseado, que de ordinario es de un 50%.

5. El jarabe así obtenido es límpido y tiene gran estabilidad de almacenamiento (a 20°C, de 6 a 12 meses).

- A causa de la polaridad producida por el nitrógeno en la mezcla, el jarabe, como se ha dicho antes, tiene también escasa viscosidad (viscosidad Drage de 150 a 4000 cps para un contenido seco de un 55 a 60%). Esta viscosidad permite preparar mezclas con jarabes aminotriacénicos (más particularmente, melamínicos) convencionales, de 40 a 50 cps de viscosidad, que son particularmente aptas para las operaciones sucesivas de impregnación. La resina modificada puede diluirse con facilidad en agua o en mezclas de agua-alcohol hasta 2 a 3 volúmenes por volumen de jarabe.
- 10.
- 15.

- Las proporciones de mezcla de la resina modificada con las soluciones de resina no modificadas para laminados rígidos, pueden variarse dentro de amplios límites para obtener soluciones de resina aptas para la preparación de laminados que pueden moldearse a presión baja o configurarse ulteriormente.
- 20.

Mezclas que dan buenos resultados en la preparación de laminados que pueden moldearse a presión baja son aquellas



328329

en las que la resina aminotriacínica modificada, objeto de este invento, se utiliza en proporción de 3 a 15% en peso (a base de la materia seca) con 30 a 55% en peso (a base de la materia seca) de resina aminotriacínica no modificada y

5. 40 a 60 partes de agua respecto al peso total de la mezcla.

Sin embargo, son también posible otras proporciones.

- Las soluciones así preparadas pueden usarse para la impregnación de los papeles y, después de secado apropiado,
10. para moldear las laminados. No es necesario usar inmediatamente las mezclas así preparadas: se las puede guardar cierto tiempo (por lo menos, 3 días) sin inconveniente y manteniéndose inalterada su viscosidad de 40 a 50 cps.

- El moldeo de los papeles impregnados se realiza en
15. las condiciones ordinarias del procedimiento de baja presión, a saber, con presiones del orden de 12 kg/cm^2 , temperaturas alrededor de 140°C y tiempos de moldeo de unos 10 minutos.

- Las características de los laminados obtenidos, a causa de la gran funcionalidad de la alcanolamina, son altas
20. y corresponden a las obtenidas con los mejores productos moldeados a presión alta.

Un segundo uso ventajoso de estas mezclas consiste, como se ha dicho antes, en la preparación de laminados que pueden configurarse ulteriormente.

23 JUN



328329

La gráfica que se adjunta muestra que a partir de este producto se obtienen laminados con excelentes características de modelación ulterior, aún usando cantidades muy bajas de la resina modificante.

5. En la gráfica las ordenadas indican la temperatura en grados centígrados las abscisas el tiempo en minutos. en (I) se indica la zona de no modelación ulterior y en (II) la zona de insuficiente concadenación transversal.

EJEMPLO 1.

10. En un reactor de vidrio provisto de agitador, termómetro y condensador de reflujo se introducen 52,5 g de paraformaldehído (96% de contenido de CH_2O) y 131 de trietanolamina. Se calienta la mezcla a temperatura de 80°C y agitando, durante 30 minutos y luego se añaden 26 g de paraformaldehído, 117 g de melamina y 30 cc de tolueno. Se aumenta la temperatura y se somete la mezcla a destilación azeotrópica para eliminar el agua formada durante la condensación.

20. Cuando la temperatura interna llega a 115°C , se interrumpe la reacción y se diluye la mezcla con agua para obtener un jarabe que tiene un contenido seco de 60% aproximadamente.

25. El jarabe así obtenido presenta gran estabilidad (por mas de 6 meses) a la temperatura ambiente y manifiesta las características siguientes:

23 JUN



328329

- pH = 9,5
- viscosidad Drage (a 20°C) = 300 cps
- aspecto: limpio.

5. Una mezcla preparada con 20 partes del jarabe así obtenido y 200 partes de resina melamínica para laminados rígidos (50% de materia seca) manifiesta una viscosidad Drage de 45 cps, con un contenido de materia seca de 51% aproximadamente.
- Un índice de viscosidad de este tipo se considera
10. muy bueno para la impregnación de papeles.

EJEMPLO 2.

15. En un reactor de vidrio provisto de agitador, termómetro y condensador de reflujo se introducen 63 g de paraformaldehído (96% de contenido de CH_2O) y 149 g de trietanolamina. Se calienta la mezcla reaccional a la temperatura de 80°C, agitando, durante unos 40 minutos.

20. Luego se añaden 125 g de paraformaldehído y 252 g de melamina y se aumenta la temperatura hasta 105°C en el curso de 25 minutos.

A continuación se introducen 450 g de una mezcla 50:50 de agua y alcohol isopropílico y, después del enfriamiento, se descarga el jarabe obtenido, que tiene las características siguientes:



- 11 -

328329

- viscosidad Drage (a 20°C) = 400 cps
- pH = 9,6
- contenido de resina = alrededor del 55%.

5. El jarabe tiene a la temperatura ambiente estabilidad por más de 12 meses.

23 partes de este jarabe mezcladas con 197 partes de un jarabe de melamina-formaldehído para laminados rígidos (50% de materia seca) presentan una viscosidad Drage de 49 cps, con un contenido de materia seca de 50,2% aproximadamente.

EJEMPLO 3.

15. En un reactor de vidrio provisto de agitador, termómetro y condensador de reflujo se introducen 1,810 de paraformaldehído (contenido de CH_2O = 95%) y 4,330 g de trietanolamina.

Se calienta la mezcla reaccional a la temperatura de 80°C y agitando, durante unos 30 minutos.

20. Se mantiene dicha temperatura durante 30 minutos y luego se añaden 6,920 g de melamina. Se aumenta la temperatura hasta 110-115°C en el curso de 30 minutos, se introducen 5,000 g de agua desionizada y 5,000 g de alcohol etílico y, después del enfriamiento, se descarga el jarabe obtenido, que tiene las características siguientes:

23 JUN 1951



328329

- viscosidad Drage = 156 cps
- pH = 9,5
- estabilidad: por más de 6 meses a la temperatura ambiente.

5. EJEMPLO 4.

Se describe la preparación de paneles de madera de desecho laminados. Se utilizan paneles de madera de desecho que tienen 19 a 20 mm de espesor y una gravedad específica de 10. 0,7 g/cm³. Se los prepara para el moldeo de laminados como sigue:

Se colocan en el panel:

- 1) Una hoja de papel Kraft impregnada con resina líquida
15. de fenol-formaldehido para laminados (en cantidad de 42 a 46 partes en peso de resina seca por 100 partes de papel)
- 2) Un papel decorativo de celulosa cargada, impregnado (en cantidad de 52 a 55 partes en peso de resina seca por 100 partes de papel) con una mezcla de la composición siguiente:
20.
 - jarabe convencional de melamina-
 - formaldehido (50% de materia seca) 197,0 partes en peso



328329

- jarabe preparado según el ejemplo 2
(55% de materia seca) 23,0 partes en peso

En el otro lado del panel se deposita, como hoja equilibradora, una hoja de papel Kraft impregnada con una resina fenólica líquida para laminados (en cantidad de 42 a 46 partes en peso de resina seca por 100 partes de papel).

Se comprimen durante 12 a 13 minutos las capas superpuestas, a temperatura de 155-165°C y con presión de 16 kg/cm².
10. Antes de sacar la hoja de la prensa, se la enfría hasta la temperatura de 40 a 60°C. Se obtienen así laminados carentes de efectos superficiales, de conformidad con las normas NEMA.

EJEMPLO 5.

15.

Para la laminación de una madera contrachapeada se procede así:

Se emplea una madera contrachapeada de 6 a 8 mm de espesor. Para el moldeo de los laminados, se la prepara del modo siguiente:

Se colocan sobre la madera contrachapeada:

- 1) Una hoja de papel Kraft impregnada con una resina líquida de fenol-formaldehído para laminados (en cantidad de 42 a 46



328329

partes en peso de resina seca por 100 partes de papel);

2) Un papel decorativo de celulosa cargada, impregnado (en cantidad de 52 a 55 partes en peso de resina seca por 100 partes de papel) con una mezcla de la composición siguiente:

- jarabe convencional de melamina-formaldehido 225,0 partes en peso
- jarabe preparado según el ejemplo 2 40,0 " "

Se comprimen durante 12 a 13 minutos las capas sobrepuestas, a temperatura de 155-165°C y compresión de 16 kg/cm². Antes de sacar la hoja de la prensa, se la enfría hasta la temperatura de 40 a 60°C.

Se obtienen así laminados carentes de defectos superficiales, en conformidad con las normas NEMA.

EJEMPLO 6.

20.

Para la preparación de laminados que pueden configurarse ulteriormente se usan dos mezclas de la composición siguiente:



328329

- jarabe melamínico convencional (alrededor de 50% de materia seca)	96 partes en peso	90 partes en peso
- jarabe (alrededor de 55% de materia seca) preparado según el ejemplo 2	4 partes en peso	10 partes en peso

5. Se mide la zona de conformabilidad ulterior en los papeles impregnados con estas mezclas y secados, según la norma NEMA LP (2+2 - 11), con una presión de moldeo de 70 kg/cm^2 , en la gama de temperatura de 125 a 145°C y por tiempos de curado que varían de 2 a 26 minutos.
10. En la gráfica adjunta figuran los resultados obtenidos. El sector AF EB representa la zona de conformabilidad ulterior del laminado preparado con la mezcla 1, mientras el sector ACDG representa la zona de conformabilidad ulterior del laminado preparado con la mezcla 2.
15. Puede verse que ambas mezclas dan laminados de muy buenas características de conformabilidad ulterior.



328329

N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente italiana nº prov. 6165 del 24 de junio de 1965.

5.

1. Un procedimiento para preparar una resina aminotriacínica modificada con alcanolaminas, caracterizado por condensarse la alcanolamina con paraformaldehído en un medio prácticamente anhidro y hacerse reaccionar este precondensado, sucesivamente, con una aminotriacina y posiblemente con más paraformaldehído, efectuándose posiblemente la segunda parte de la condensación también en presencia del agua de reacción.

2. Un procedimiento para preparar una resina aminotriacínica modificada con alcanolaminas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 16 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 23 JUN. 1966

P. a.

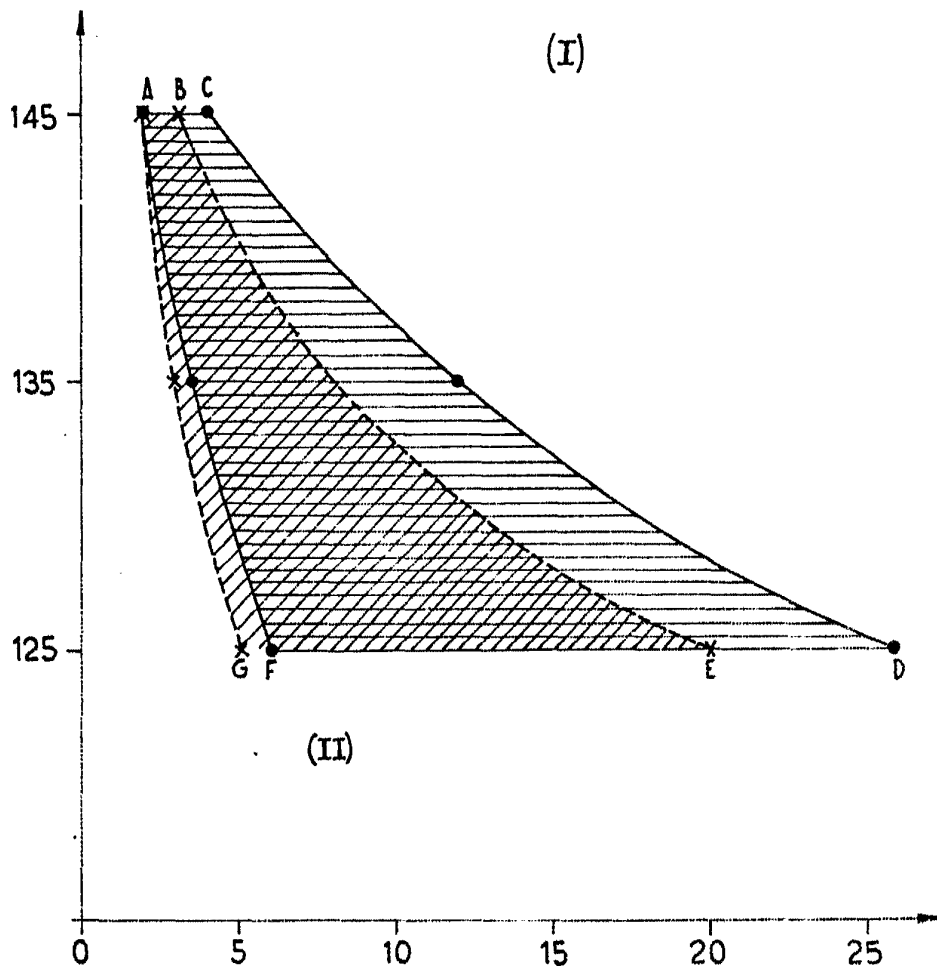
J A I M E I S E R N

Impreso en el Ministerio de Asuntos Exteriores

328329



328329



Madrid, 23 JUN. 1966
Jaime Izern
J. Izern
Firmado: JOSE RODRIGUEZ