

417941



P.- 54.735

HA Patente
OZ 72 083 Sp.

FC 8-7-75

Int. Cl.: C08L

MEMORIA DESCRIPTIVA

417941

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT

entidad alemana

establecida en 521 Troisdorf, Bez Köln, República Federal Alemana

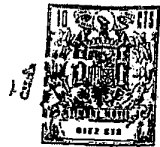
por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA DISMINUCION DE LA FRAGILIDAD DE PIEZAS MOLDEADAS A PARTIR DE MASAS A BASE DE RESINAS DE UREA-FORMALDEHIDO"

(Clase Internacional C08g)

27.7.73

- 1 -

417941



Como es sabido, para la preparación de masas de moldeo termoendurecibles, productos de condensación a base de urea y de formaldehído se mezclan primero con materiales de carga, preferentemente celulosa, con lu
5 bricantes como por ejemplo estearato de zinc, con ce-
ras, con colorantes y con un agente acelerador del en-
durecimiento, a continuación se secan y se densifican
para formar un granulado capaz de fluir. Los granulados
en masas se pueden preparar en todos los tonos de co-
10 lor, a causa de la solidez a la luz de las resinas de
urea, y mediante su transformación conducen a piezas
moldeadas de colores sólidos con propiedades eléctri-
cas de alta calidad. La conocida fragilidad de las re-
sinas de urea puras se reduce en efecto, según la ex-
15 periencia por el mezclado antes descrito con aditivos
y por el posterior tratamiento para formar masas de
moldeo termoendurecibles, pero en las piezas moldeadas
por compresión obtenidas a partir de tales masas pre-
paradas es aún evidente un cierto grado de fragilidad
20 en forma de una resistencia a la rotura insuficiente.
Esto se presente en especial en aquellas piezas moldea-
das por compresión en las que se han dispuesto levas
de sostén muy marcadas, como se emplean frecuentemente
en el sector eléctrico, o nervios de paredes delgadas
25 sometidos a una sollicitación mecánica acrecentada.

26.7.73

417941



Las piezas moldeadas obtenidas al moldear por inyección a partir de masas de moldeo de resinas de urea muestran, como es sabido, una tendencia acrecentada a la formación de fisuras. La fragilidad de tales piezas moldeadas por inyección es superior a la de las piezas moldeadas por compresión y se refuerza tal como es sabido por la orientación de los materiales de carga que se produce en la operación de moldeo por inyección. La susceptibilidad a la aparición de grietas en piezas moldeadas por inyección debida de una parte a la fragilidad del material y de otra a la orientación de los materiales de carga se manifiesta en su almacenamiento en caliente según la norma DIN 53.498.

Es conocida la adición de plastificantes adecuados a masas de moldeo de resinas de urea para mejorar su comportamiento de fluidez y sus propiedades para la técnica de inyección. Tales masas de moldeo tienen ya en condiciones de precalentamiento una elevada plasticidad. Sin embargo estas adiciones de plastificantes no ejercen ningún efecto elastificante en las piezas moldeadas por compresión o por inyección totalmente endurecidas y no conducen por consiguiente a piezas moldeadas más resistentes a la rotura. Plastificantes adecuados para masas de moldeo por compresión y masas de moldeo por inyección son por ejemplo alcoholes alifáticos monovalentes o de preferencia poliva-

417941



lentes, como por ejemplo etilénglicol, dietilénglicol, glicerina; también éteres de alcoholes polivalentes, o también diaminas o alcoholol-aminas alifáticas así como ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos, como por ejemplo ftalatos de dialcoholo.

Sorprendentemente, se ha encontrado que se logran piezas moldeadas con mejor resistencia a la fisuración si las resinas de urea se modifican con caprolactama.

El objeto de la invención es por lo tanto el empleo de caprolactama para reducir la fragilidad de piezas moldeadas a partir de masas a base de resinas de urea-formaldehído, con una proporción molar de urea a formaldehído de 1 : 1,2 hasta 1 : 1,8.

La adición de caprolactama y eventualmente de un plastificante o de una mezcla de plastificantes puede ser realizada al principio, al final o durante la condensación de urea con formaldehído, o también durante la operación de transformación en masas de moldeo termoendurecibles.

Se ha demostrado que mediante el empleo de caprolactama en cantidades de 0,5 a 15 % en peso, referido a la proporción cuantitativa de urea, se logran buenos resultados. Así, las piezas moldeadas por inyección o por compresión con proporciones crecientes de

417941



caprolactama presentan una resistencia creciente a la fisuración.

5 Se ha manifestado como particularmente ventajoso emplear la caprolactama en cantidades de 1 hasta 7 % en peso, referido a la proporción cuantitativa de urea, para reducir la fragilidad de piezas moldeadas por compresión.

10 Para reducir la fragilidad de piezas moldeadas por inyección se ha manifestado como particularmente ventajoso el empleo de caprolactama en cantidades de 7 hasta 12 % en peso, referido a la proporción cuantitativa de urea.

15 Para elevar la capacidad de fluidez es ventajoso, tal como es sabido, añadir plastificantes a las masas de resina de urea. Esto es también posible con las masas presentemente consideradas y es recomendable en especial para masas para moldeo por inyección con objeto de mejorar su aptitud para moldeo por inyección.

20 Son adecuados por ejemplo ftalatos de dialcuhilo en cantidades de 0,5 a 5 % en peso, de preferencia de 1 a 3 % en peso.

25 Para el caso de que los plastificantes sean insolubles en la resina líquida es conveniente emplear éstos o bien en combinación con alcoholes monovalentes

417941



o preferentemente polivalentes o bien disueltos en otros plastificantes compatibles con la resina. El plastificante o la mezcla de plastificantes se pueden añadir, si es caso conjuntamente con la caprolactama, bien
5 al principio, bien al final, o bien durante la condensación de urea con formaldehido, o durante el proceso de transformación en las masas de moldeo.

Un objeto adicional de la invención es por ello el empleo de caprolactama conjuntamente con plastificantes para reducir la fragilidad de piezas moldeadas por inyección y por compresión.
10

Las masas según la invención así como las piezas moldeadas por compresión o por inyección a partir de ellas se pueden preparar en forma conocida por sí misma, como por ejemplo del siguiente modo. Formaldehido y urea se condensan en un medio acuoso alcalino a temperatura elevada, por ejemplo durante 40 minutos a una temperatura de 50° C. A continuación se separa el agua por destilación en vacío hasta que la resina
15 líquida ha alcanzado la densidad deseada, por ejemplo una densidad de aproximadamente 1,2 g/cm³ (a 40°C). Esta resina líquida se mezcla luego con caprolactama, con un acelerador del endurecimiento, por ejemplo sulfido de zinc, con un material de carga, por ejemplo
20 celulosa, con un lubricante, por ejemplo estearato de
25

27.7.73



zinc, con un pigmento, por ejemplo litopón, y eventual-
mente con un plastificante o con una combinación de
plastificantes, por ejemplo ftalato de dimetilo y die-
tilénglicol, y a continuación se seca y se muele. Las
5 masas de moldeo pulverulentas así obtenidas se granu-
lan y los granulados se transforman en piezas moldeadas
en forma conocida por sí misma en útiles de moldeo
por compresión o por inyección.

La invención se explica más detalladamente
10 con ayuda de ejemplos.

Ejemplo 1

Se calentaron a 50° C 3.555 partes en peso
de una solución acuosa de formaldehído (al 37 % en pe-
so) y con trietanolamina se llevaron a un valor de pH
15 de 7,2. Después de la adición de 1.950 partes en peso
de urea se condensó al valor de pH de 7,7 que se ha-
bía establecido con ello y a una temperatura de 50° C.
Después de un tiempo de condensación de 40 minutos se
llevó a cabo la separación del agua por destilación
20 en vacío hasta que la resina líquida hubo alcanzado
una densidad de 1,190 g/cm³ (a 40° C).

En tres muestras separadas de esta resina
líquida se introdujeron con agitación respectivamente
5, 10 ó 15 % en peso de caprolactama, referido a la
25 cantidad de urea empleada. Una muestra adicional de re

417941



sina líquida se dejó sin caprolactama con fines de comparación.

Las cuatro resinas se transformaron de igual forma en masas de moldeo por compresión, con su contenido de sólidos de 44 a 48 % en peso. Para ello se mezclaron en cada caso 5.500 partes en peso de resina líquida con 42 partes en peso de sulfito de zinc, 1.340 partes en peso de celulosa, 23 partes en peso de este arato de zinc y 60 partes en peso de litopón, se secaron y se molieron. Los polvos de masas de moldeo por compresión obtenidos granularon a continuación en iguales condiciones para todos los casos. Las cuatro masas granuladas obtenidas se transformaron en cubetas normalizadas usando el útil de moldeo por compresión según la norma DIN 53 465 a una temperatura de compresión de 150° C y con un tiempo de endurecimiento de 45 segundos.

Para la medición de la elasticidad de las piezas moldeadas se empleó el siguiente método de ensayo:

La zona del borde superior de la cubeta normalizada, con su diámetro externo de 74 mm, se sujetó entre las mordazas de un dispositivo de ensayo con forma de tornillo de banco. A continuación se redujo la separación entre estas mordazas con una aplicación

417941



de fuerza uniformemente creciente hasta el momento de la formación de fisuras en la cubeta sometida a deformación. La separación mínima entre mordazas así fijada sirvió como medida de la fragilidad de las piezas moldeadas ensayadas.

El ejemplo presentemente considerado condujo a los siguientes resultados de ensayo:

Proporción de caprolactama	%	0	5	10	15
Separación mínima entre mordazas (mm)		57,5	57,1	56,5	56,0

Según esto las piezas moldeadas a partir de masas de moldeo por compresión de resinas de urea presentan una resistencia a la rotura creciente al aumentar el contenido de caprolactama.

Ejemplo 2

Tres formulaciones, cada una con 3.555 partes en peso de una solución acuosa de formaldehído (al 37 % en peso), 1.950 partes en peso de urea y, respectivamente, 2, 7 ó 12 % en peso de caprolactama, referido a la cantidad de urea, se condensaron a un valor de pH de 7,7 y a una temperatura de 50° C durante 40 minutos. Después de la subsiguiente destilación en vacío se obtuvieron resinas líquidas con un contenido

417941



de sólidos de 44 a 48 % en peso. Las tres resinas líquidas se transformaron en masas de moldeo por compresión granuladas, cargadas con celulosa, como se describe en el Ejemplo 1.

5 Análogamente a las manifestaciones efectuadas en el Ejemplo 1, se determinó la fragilidad de las cubetas normalizadas moldeadas por compresión con estas tres masas, en el mencionado dispositivo de ensayo con forma de tornillo de banco, por medición de la separación mínima entre mordazas, y condujo a los resultados siguientes:

10

Proporción de caprolactama %	2	7	12
15 Separación mínima entre mordazas (mm)	57,3	56,8	56,4

15

También en caso de adición de caprolactama al principio de la condensación de la urea con el formaldehído los valores encontrados de las mediciones corresponden a los resultados de ensayo del Ejemplo 1

20

Ejemplo 3

Cuatro muestras de resina líquida preparadas como en el Ejemplo 1, párrafo 1, se mezclaron con 2,5 % en peso de dietilenglicol, 2 % en peso de ftalato de dimetilo y respectivamente 5, 8, 10 ó 15 % en peso de caprolactama, refiriéndose los datos en tantos por cien

25

417941



to a la cantidad de urea empleada. Con fines de comparación se tomó una muestra adicional de resina líquida, que estaba libre de los aditivos anteriormente citados.

5 Estas cinco resinas se transformaron como se describe en el Ejemplo 1, párrafo 3, en masas de moldeo granuladas de resina de urea. Las cinco masas obtenidas se inyectaron en una máquina de moldeo por inyección de duroplastos en condiciones de transformación comparables (temperaturas del cilindro: 70/70/80/90
10 (boquilla), temperaturas del moldeo: 145°C/145°C, presión de inyección: 1.400 kp/cm², tiempo de inyección: 2 a 4 segundos) a la forma de casquetes de tapadera con sección rectangular de 92 x 78 mm², una altura de
15 60 mm y un espesor de pared de 3 a 9 mm.

 Para el ensayo en cuanto a la susceptibilidad a formar fisuras, las piezas moldeadas por inyección obtenidas de las cinco masas se sometieron a un almacenamiento en caliente según la norma DIN 53 498
20 y se determinó aquella temperatura de ensayo a la cual aparecieron las primeras alteraciones superficiales de las piezas moldeadas después de un almacenamiento de 48 horas.

25

27.7.73

417941



Las mediciones condujeron a los siguientes resultados:

Proporción de caprolactama	(%)	-	5	8	10	15
Proporción de dietilenglicol	(%)	-	2,5	2,5	2,5	2,5
Proporción de ftalato de dimetilo	(%)	-	2,0	2,0	2,0	2,0

Resistencia a la fisuración de las piezas moldeadas después de un almacenamiento de 48 horas

a 20° C	buena [⊠])	buena	buena	buena	buena
a 60° C	R	buena	buena	buena	buena
a 70° C		buena	buena	buena	buena
a 75° C	R	buena	buena		buena
a 80° C			R	buena	buena
a 85° C				R	buena
a 90° C					buena

R = formación de fisuras

⊠) = formación de fisuras al cabo de 2 a 4 días

417941



Como se deduce de los datos de la tabla, las piezas moldeadas por inyección muestran una resistencia creciente a la fisuración con contenidos crecientes de caprolactama.

5

Ejemplo 4

De dos muestras de resina líquida, obtenidas según el Ejemplo 1, párrafo 1, una se mezcló con 2,5 % en peso de dietilénglicol y la otra con 2,5 % en peso de dietilénglicol y 2 % en peso de ftalato de dimetilo.

10 Ambas resinas se transformaron en masas de moldeo granuladas de resina de urea, como se describe en el Ejemplo 1, párrafo 3. Las piezas moldeadas por inyección obtenidas de ambas masas en las condiciones citadas en el Ejemplo 3 presentaron el mismo comportamiento en

15 cuanto a la resistencia a la fisuración que una masa de moldeo de resina de urea que no contenía estos aditivos; las piezas se fisuraron ya después de un almacenamiento de 2 a 4 días a temperatura ambiente.

La resistencia a la fisuración de las piezas moldeadas comprobada en el Ejemplo 3 se produce por consiguiente no sólo por los aditivos dietilénglicol y ftalato de dimetilo, sino en combinación con caprolactama en las formas de realización descritas en los Ejemplos 3 y 5.

25

27.7.73

417941



Ejemplo 5

Cuatro formulaciones cada una de ellas con 3.555 partes en peso de una solución acuosa de formaldehído (al 37 % en peso), 1.950 partes en peso de urea, 48,8 partes en peso de dietilénglicol, 39 partes en peso de ftalato de dimetilo y respectivamente 5, 8, 10 ó 15 % en peso de caprolactama, referido a la cantidad de urea, se condensaron a un valor de pH de 7,7 y a una temperatura de 50° C durante 40 minutos. Después de la destilación en vacío subsiguiente se obtuvieron resinas líquidas con un contenido de sólidos de 47 % en peso aproximadamente.

Las cuatro resinas líquidas se transformaron en masas granuladas, cargadas con celulosa, para moldeo por compresión, como se describe en el Ejemplo 1. Las masas se inyectaron a la forma de los casquetes de tapadera descritos, en las condiciones citadas en el Ejemplo 3. Las piezas moldeadas por inyección obtenidas mostraron después de su almacenamiento en caliente según la norma DIN 53 498 los mismos valores de resistencia a la fisuración en función de su contenido de caprolactama que los que se dan en la tabla del Ejemplo 3.

La adición de caprolactama, de dietilénglicol y de ftalato de dimetilo antes o después de la con

417941



densación de la resina de urea ejerce por tanto el mismo efecto.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 18 de Agosto de 1.972, bajo el Número P 22 40 677.5, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

REIVINDICACIONES

15 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20 1ª.- Un procedimiento para la disminución de la fragilidad de piezas moldeadas a partir de masas a base de resinas de urea-formaldehído con una proporción molar de urea a formaldehído de 1 : 1,2 a 1 : 1,8, caracterizado porque se mezcla caprolactama con
25 la mezcla de los componentes de partida en el curso

27.7.73

- 15 -

C

417941



de su reacción de condensación, en cantidades de 0,5 a 15 % en peso, referido a la proporción de urea en la resina.

5 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque para la disminución de la fragilidad de piezas moldeadas por compresión se añade caprolactama en cantidades de 1 a 7 % en peso.

10 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque para la disminución de la fragilidad de piezas moldeadas por inyección se mezcla caprolactama en cantidades de 7 a 12 % en peso.

15 4ª.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque adicionalmente a la caprolactama se mezcla también un plastificante.

5ª.- Un procedimiento para la disminución de la fragilidad de piezas moldeadas a partir de masas a base de resinas de urea-formaldehído.

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

25

27.7.73

417941



Esta Memoria consta de diecisiete hojas es-
critas a máquina por una sola cara.

17 JUL 1973

Madrid,

P.A.

Arca

MAL/27.7.73

- 17 -