

419.194

PATENTE DE INVENCION

Case No. BIP 1507.

CLASSIFICACION C O 8 G

# Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES DE  
MOLDEO DE RESINAS AMINOPLASTO MODIFICADAS

=====

*Solicitante:* BRITISH INDUSTRIAL PLASTICS LIMITED, entidad  
inglesa, residente en 77 Fountain Street, Man-  
chester M2 2EA, Inglaterra.

=====

Esta invención se relaciona con mejoras en o rela-  
cionadas con composiciones de moldeo de resinas amino modifi-  
cadas.

Las resinas aminoplasto, tales como las resinas  
de urea-formaldehido y de melamina-formaldehido, se utilizan

normalmente como materiales de moldeo, en mezcla con cargas inorgánicas o agentes de refuerzo tales como carbonatos metálicos o fibras de vidrio o de amianto para mejorar la resistencia al impacto o para disminuir la contracción. Los artículos de moldeo preparados a partir de tales composiciones tienden a tener baja resistencia a la rotura y, debido a la baja miscibilidad de la carga en la resina, se reducen las buenas características superficiales obtenibles para los artículos de moldeo de resina amino. Existe también una tendencia hacia la reducción de la resistencia a la flexión. Para salvar estos inconvenientes, se ha propuesto la modificación de la resina amino mezclándola con una resina epoxi, pero esto disminuye la absorción de agua de los artículos de moldeo resultantes.

El producto de la presente invención puede evitar o mitigar las desventajas anteriormente mencionadas.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición de moldeo de resina aminoplasto modificada, que se produce por reacción de:

(a) una resina amino-formaldehído,

(b) un caucho líquido que es

i un caucho de acrilonitrilo-butadieno carboxil- o mercaptan-terminado, de bajo peso molecular, o

ii un caucho de acrilonitrilo-butadieno carboxil-terminado, reticulado con una resina epoxi; y

(c) una carga.

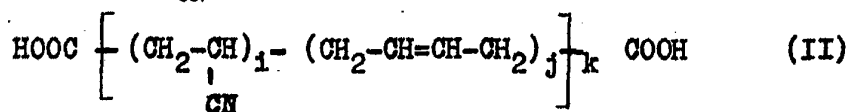
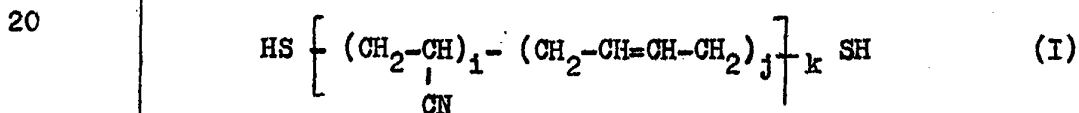
La presente invención proporciona un método de preparación de composiciones de moldeo de resina aminoplasto mo-



5 modificada, que comprende (a) producir una resina aminoplasto modificada reaccionando una resina amino-formaldehido con un caucho liquido que es un caucho de acrilonitrilo-butadieno carboxil- ó mercaptan-terminado, de bajo peso molecular, y (b) adicionar a la resina aminoplasto modificada obtenida material de carga.

10 Una modalidad para preparar las citadas composiciones comprende producir un caucho epoxi-modificado mediante reaccion de una resina epoxi de bajo punto de fusión y de bajo peso molecular, con un caucho de acrilonitrilo-butadieno carboxil-terminado de bajo peso molecular, en presencia de un jarabe de resina amino-formaldehido, antes o después de mezclar las resinas con una carga.

15 Los cauchos liquidos usados en la presente invención son cauchos liquidos de acrilonitrilo-butadieno con grupos terminales carboxilo o mercaptan (estando modificados los primeros, si se desea, con una resina epoxi), y tienen un peso molecular promedio aproximado del orden de 1.000 a 10.000. Las fórmulas para estos cauchos son las siguientes:



25 en donde i, j y k son cada una un entero positivo; y dichos cauchos liquidos tienen un contenido en acrilonitrilo del 15 al 30% en peso.

30 Una versión preferida del procedimiento de esta invención, comprende hacer reaccionar de 0,1 a 8 partes, más preferiblemente de 0,5 a 2 partes, en peso de caucho liquido de



5 acrilonitrilo-butadieno carboxil- ó mercaptan-terminado, con 100 partes en peso de resina amino-formaldehido durante una etapa de amasado, y añadir a la resina aminoplasto modificada resultante con una carga inorgánica (preferiblemente una carga fibrosa de refuerzo) durante una etapa de molturación, para producir una composición de moldeo de resina amino modificada.

10 La cantidad de caucho líquido empleado en este primer método debe incrementarse en proporción a medida que aumenta la cantidad de carga dentro de la gama anterior. El empleo de menos de 0,1 partes de caucho líquido por 100 partes de resina amino-formaldehido tiene poco efecto en la mejora de la dispersión de la carga o de la resistencia a la flexión, mientras que el uso de más de 8 partes deteriora grandemente el estado superficial de los artículos de moldeo puesto que 15 en este último caso el caucho líquido tenderá a "sangrar", disminuirá la propiedad de separación y se reducirá el brillo superficial.

20 En una versión preferida de la modalidad mencionada añade una resina epoxi, de bajo punto de fusión y de bajo peso molecular, con un caucho líquido de acrilonitrilo-butadieno carboxil-terminado durante una etapa de amasado y se hacen reaccionar los grupos carboxilo del caucho con los grupos epoxi de la resina epoxi durante una etapa de secado, para incrementar el peso molecular del caucho y enlazar químicamente la resina 25 de amino-formaldehido con una porción del caucho.

30 Puede añadirse un agente reticulante, tal como etilendiamina o trietilendiamina, para acelerar la reacción de la resina epoxi con los grupos carboxilo del caucho y para iniciar los grupos carboxilo del caucho y los grupos metilol cuando se emplea una resina de urea-formaldehido. En este se-



gundo método, es preferible usar de 0,5 a 20 partes en peso de caucho de acrilonitrilo-butadieno por 100 partes de resina amino-formaldehído, por las mismas razones que las mencionadas para el primer método. Es también preferible usar de 5 a 100 partes de resina epoxi por 100 partes de caucho de acrilonitrilo-butadieno, puesto que el uso de menos de 5 partes proporciona una reticulación insuficiente, mientras que el uso de más de 100 partes deteriora las propiedades cauchotasas deseadas del caucho modificado. Puede emplearse un agente de endurecimiento tipo diamina en pequeñas cantidades, cuando ello sea necesario. De este modo, las composiciones de moldeo de resina amino, pueden obtenerse mezclando íntimamente un jarabe de resina amino, un caucho de acrilonitrilo carboxil-terminado, una resina epoxi y una carga (con preferencia pulpa de celulosa), junto con cualquier aditivo o aditivos deseados, tales con un agente de partición o un endurecedor, durante una etapa de amasado, seguido por la reacción del caucho líquido y resina epoxi durante una etapa de secado, y posterior molturación de la mezcla resultante. Con el fin de mezclar una resina epoxi con un jarabe de resina amino durante una etapa de amasado, es necesario calentar el sistema a 40°C aproximadamente. El empleo de una resina epoxi de alto punto de fusión se traduce en una pobre dispersión durante la etapa de amasado, obteniéndose variaciones de calidad en los artículos de moldeo acabados.

Los siguientes ejemplos 1 a 6 ilustran las versiones preferidas de esta invención; los ejemplos 7 a 10 se proporcionan con fines comparativos. El término "partes" significa partes en peso.

EJEMPLO 1

Se obtienen un jarabe de resina amino por calenta-



miento de una mezcla de 100 partes de urea, 200 partes de formalina al 37% y 5 partes de hexametilentetramina, durante 2 horas a 40°C.

5 El jarabe de resina amino se mezcla totalmente en un amasador con 0,05 partes de cloruro de amonio, 60 partes de pulpa de papel, 0,5 partes de óxido de zinc, 0,2 partes de estearato de zinc y 4,5 partes de caucho líquido de acrilonitrilo-butadieno que tiene grupos carboxilo terminales, con un peso molecular promedio de 3.400. La mezcla se seca a 80°C durante 90 minutos, en un secador de aire caliente, y se añaden 10 0,2 partes de estearato de zinc como un agente de partición, por 100 partes de la mezcla seca, y se moltura entonces la mezcla resultante en un molino para rendir un compuesto de moldeo de resina de urea. El compuesto de moldeo se mezcla intimamente con 20 partes de fibra de vidrio (longitud, 10 mm) en un mezclador rotativo de alta velocidad y se excluye con un extruder Plastograph que funciona con una velocidad rotacional del husillo de 30 rpm, una temperatura de boquilla de 80°C y una temperatura de cilindro de 60°C. Después de cortar el extruido se obtiene una composición de moldeo granular de resina de urea.

#### EJEMPLO 2

25 A 305 partes de un jarabe de resina de urea, obtenido como en el ejemplo 1, se añaden 60 partes de pulpa de papel, 0,5 partes de óxido de zinc, 0,2 partes de esterato de zinc y 2,5 partes de un caucho líquido de acrilonitrilo-butadieno con grupos mercaptan terminales (peso molecular promedio, 1.800), mezclándose totalmente en un amasador. La mezcla se seca a 80°C durante 90 minutos en un secador de aire caliente, 30 se añaden entonces 0,2 partes de estearato de zinc como agen-



te de partición, por 100 partes de la mezcla seca, la cual se tritura entonces en un molino para obtener un compuesto de moldeo de resina de urea.

Se mezclan íntimamente 8 partes de fibra de amianto con el compuesto de moldeo de resina de urea en un mezclador rotativo de alta velocidad y la mezcla resultante se extruye en un extruder Plastograph que funciona bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 1. Después de cortar el extruido se obtiene una composición de moldeo granular de resina de urea.

### EJEMPLO 3

Se obtiene un jarabe de resina de melamina calentado y agitando, durante 60 minutos, 120 partes de melamina, 158 partes de formalina al 37% y 0,3 partes de sosa cáustica. A 305 partes de este jarabe de resina, se añaden 60 partes de pulpa de papel 3 partes de óxido de zinc, 0,3 partes de estearato de zinc y 1,6 partes de un caucho líquido de acrilonitrilo-butadieno que tiene grupos carboxilo terminales (peso molecular medio, 4.300). El mezclado total se efectúa en un amasador a 90°C durante 110 minutos, para proporcionar un material seco. A este último se añaden 18 partes de carbonato básico de aluminio y se moltura en un molino para obtener una composición de moldeo de resina de melamina.

### EJEMPLO 4

Se prepara un jarabe de resina de urea como en el ejemplo 1 y se añaden al mismo 0,05 partes de cloruro de amonio 60 partes de pulpa, 0,5 partes de óxido de zinc, 0,2 partes de estearato de zinc, 17 partes de un caucho líquido de acrilonitrilo-butadieno con grupos finales carboxilo (peso molecular promedio, 3.400) y 8 partes de una resina epoxi tipo bisfenol A/epiclorhidrina (punto de fusión, 25°C; peso mole-



5 cular promedio, 470; peso equivalente epoxi, 240). Esta mezcla se amasa totalmente en un amasador y se seca a 80°C durante 95 minutos en un secador de aire caliente. Se mezclan 100 partes del material seco con 0,2 partes de estearato de zinc y se moltura en un molino para dar una composición de moldeo de resina de urea.

#### EJEMPLO 5

10 Se mezclan 305 partes de un jarabe de resina de urea, preparado como en el ejemplo 1, con 0,05 partes de cloruro amónico, 70 partes de pulpa, 0,5 partes de óxido de zinc, 0,2 partes de estearato de zinc, 23 partes de un caucho líquido de acrilonitrilo-butadieno con grupos carboxilo terminales (peso molecular promedio, 4.300) 5 partes de una resina epoxi tipo bisfenol A/epiclorhidrina (p.f. 10°C; peso molecular promedio 380; peso equivalente epoxi 187), y 0,5 partes de etilendiamina. La mezcla se seca a 80°C durante 100 minutos en un secador de aire caliente y se añaden 0,3 partes de estearato de zinc por 100 partes del material seco. La mezcla resultante se moltura en un molino para producir una composición de moldeo de resina de urea.

#### EJEMPLO 6

25 Se mezclan 305 partes de un jarabe de resina de urea, preparado como en el ejemplo 1, con 0,05 partes de cloruro amónico, 65 partes de pulpa, 0,5 partes de óxido de zinc, 0,2 partes de estearato de zinc, 11 partes de un caucho líquido de acrilonitrilo-butadieno con grupos carboxilo terminales (peso molecular promedio, 3.400), 15 partes de una resina epoxi tipo etilenglicol epiclorhidrina (p.f. 18°C; peso molecular promedio 320; peso equivalente epoxi 205), y 0,2 partes de dietilentriamina. La mezcla se seca a 80°C durante 90 minu-



tos en un secador de aire caliente y se añaden 0,3 partes de estearato de zinc por 100 partes del material seco. La mezcla resultante se moltura en un molino para producir una composición de moldeo de resina de urea.

5 Los ejemplos comparativos 7 y 8 son comparados con los ejemplos 1 a 3 en la siguiente tabla I y los ejemplos comparativos 9 y 10 son comparados con los ejemplos 4 a 6 en la siguiente tabla II, empleándose en los ensayos Normas Industriales Japonesas.

10 EJEMPLO COMPARATIVO 7

Se repite el ejemplo 1, excepto que se omiten el cloruro de amonio y el caucho líquido de acrilonitrilo-butadieno y se añaden 4,5 partes de dimetoxisililpropilendiamina como agente de tratamiento superficial de fibra de vidrio.

15 EJEMPLO COMPARATIVO 8

20 Se mezclan intimamente 305 partes de un jarabe de resina de urea, preparado como en el ejemplo 1, 60 partes de pulpa, 0,5 partes de óxido de zinc y 0,4 partes de estearato de zinc, en un amasador, y se seca entonces a 80°C durante 85 minutos en un secador de aire caliente; el material seco se moltura en un molino para producir una composición de moldeo.

T A B L A I

25	Ejemplo	1	2	3	7	8
Valor impacto Charpy (Kg-cm/cm <sup>2</sup> )		10,5	4,3	2,5	8,3	2,0
30 Resistencia a la flexión (Kg/mm <sup>2</sup> )		11,3	10,2	10,0	7,0	10,5



Ensayo	Ejemplo				
	1	2	3	7	8
De concentración en la formación %	0,60	0,65	0,55	0,63	0,75
Absorción de agua %	0,54	0,65	0,48	0,67	0,82
Apariencia externa (macroscopicamente)	buena	buena	buena	pobre	buena

EJEMPLO COMPARATIVO 9

Se mezclan íntimamente 305 partes de un jarabe de resina de urea, preparado como en el ejemplo 1, con 60 partes de pulpa, 0,5 partes de óxido de zinc y 0,2 partes de estearato de zinc, en un amasador, y la mezcla se seca a 80°C durante 90 minutos en un secador de aire caliente. El material seco se moltura en un molino para producir una composición de moldeo.

EJEMPLO COMPARATIVO 10

En un amasador, se mezclan 305 partes de un jarabe de resina de urea, preparado como en el ejemplo 1, 60 partes de pulpa, 0,5 partes de óxido de zinc, 0,2 partes de estearato de zinc y 17 partes de un caucho líquido de acrilnitrilo-butadieno con grupos carboxilo terminales (peso molecular promedio, 3.400) y la mezcla se seca durante 95 minutos a 80°C en un secador de aire caliente. Se añaden 0,2 partes de estearato de zinc por 100 partes del material seco y el material se moltura en un molino para producir una composición de moldeo.

T A B L A II



Ensayo	Ejemplo				
	4	5	6	9	10
5 Valor impacto Charpy (Kg-cm/cm <sup>2</sup> )	3,5	4,0	3,2	2,0	2,5
Propiedad de inserción* (número de veces)	8,0	12,0	6,0	3,0	6,0
Resistencia a la flexión (Kg/mm <sup>2</sup> )	9,0	8,7	9,6	10,0	7,2
10 Apariencia externa**	buena	buena	buena	buena	pobre

15 \* La propiedad de inserción se indica por el número de ciclos desde 105°C hasta la temperatura normal, a través de las cuales puede someterse, antes de que la generación de grietas sea evidente, un artículo moldeado de 7 mm de espesor y 60 mm de diametro que lleva empotrada una hoja de acero de 3 mm de espesor y 52,5 mm de diametro.

20 \*\* Determinada por las "sangrias" de caucho líquido de la superficie de un artículo moldeado.

25 **NOTA**

=====

30 Describa suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a las solicitudes de patente presentadas en Inglaterra con los nos. y fechas: 97791/72 de 29 de Septiembre de 1.972 y 97792/72 de 29 de Septiembre de 1.972, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacio



nales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referi  
do invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20  
años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE COM-  
POSICIONES DE MOLDEO DE RESINAS AMINOPLASTO MODIFICADAS; carac-  
terizándose por lo siguiente:

5  
1. Procedimiento para la obtención de composiciones de  
moldeo de resinas aminoplasto modificadas, caracterizado porque  
comprende hacer reaccionar tanto una resina amino-formaldehído  
con un caucho líquido que es de acrilonitrilo-butadieno, carboxil-  
10 ó mercaptan-terminado, de bajo peso molecular, cuando una  
resina epoxi, de bajo peso molecular y bajo punto de fusión con  
un caucho líquido de acrilonitrilo-butadieno carboxil-termina-  
do reticulado, de bajo peso molecular, en presencia de un jara-  
be de resina amino-formaldehído.

15  
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-  
rizado porque comprende la etapa adicional de añadir a las re-  
sinas aminoplasto modificadas obtenidas materiales de carga, y  
porque, durante el curado, grupos carboxilo o mercaptano del  
caucho condensan con grupos amino de la resina amino-formalde-  
20 hído.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-  
rizado porque la adición de material de carga se puede efectuar  
tanto antes cuanto después de la reacción de la resina epoxi,  
y porque, durante el curado, grupos carboxilo o hidróxilo de  
25 los componentes caucho acrilonitrilo o resina epoxi condensan  
con grupos amino de la resina amino-formaldehído.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-  
rizada porque los componentes de reaccionar son preferentemen-  
te de 0,1 a 8 partes en peso del caucho líquido y 100 partes  
en peso de la resina amino-formaldehído.

16 DIC



5

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los componentes a reaccionar son preferentemente de 0,5 a 20 partes en peso de un caucho líquido y 100 partes de resina amino-formaldehído, siendo dicha resina amino-formaldehído constituido por 5-100 partes en peso de resina epoxi por 100 partes en peso de caucho líquido acrilonitrilo-butadieno.

10

6. Procedimiento para la obtención de composiciones de moldeo de resinas aminoplasto modificadas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

16 DIC. 1975

Madrid,

BRITISH INDUSTRIAL PLASTICS LIMITED

J. GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ

F. p. Firmador L. Gaceta Firmador

