

PATENTE DE INVENCION

=====
Case No. 25.227
=====

432344

Int. Cl.:	Co16
-----------	------

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR PRODUCTOS RESINOSOS
DE MELAMINA/FORMALDEHIDO.

=====
Solicitante: FORMICA CORPORATION, entidad norteamericana, resi-
dente en 120 East Fourth Street, Cincinnati, Esta-
do de Ohio, EE. UU. de A.

=====
Esta invención se relaciona con un procedimiento
para preparar resinas de melamina/formaldehido que incorporan
un plastificante interno. Más particularmente, la invención
se relaciona con el producto obtenido por la reacción de
2-(2-aminoetoxi)etanol, melamina y formaldehido.

En la fabricación general de éstas resinas, la melamina y el formaldehído se hacen reaccionar bajo condiciones conocidas por vía de una reacción de condensación. Las composiciones resinosas resultantes son curables termicamente o curablestermicamente potencialmente y se pueden conformar en artículos moldeados, superficies, laminados, paneles y similares. Los productos de condensación son solubles en agua, o por lo menos dispersables en agua y, por lo tanto, se pueden obtener soluciones o jarabes de los mismos. Sin embargo, estas resinas, exhiben un flujo errático durante el prensado y el moldeo bajo temperaturas elevadas y se traducen con ello en artículos que son menos que satisfactorios en sus propiedades generales.

Ya se conoce que las deficiencias de control del flujo en las composiciones resinosas se pueden evitar por la incorporación en las mismas de varios plastificantes u otros modificadores. También se ha practicado la adición de otros materiales para mejorar la estabilidad dimensional, trabajabilidad, etc. Si bien se han mejorado ciertas propiedades físicas de las resinas de melamina/formaldehído por la incorporación de varios modificadores en las mismas, sin embargo existen todavía ciertas características indeseables cuando las composiciones son utilizadas, como por ejemplo, tal como en la producción de laminados. De éste modo, cuando una lámina de impresión impregnada con resina de melamina/formaldehído, modificada con un plastificante se utiliza en combinación con un conjunto de núcleo impregnado con una composición resinosa termoendurecible diferente, por ejemplo una resina de fenol-formaldehído, existe la tendencia de que el material resinoso del núcleo emigre a la lámina impresa, produciendo con ello

una decoloración del laminado acabado, Este fenómeno se conoce como sangrado y se mitiga generalmente utilizando una cantidad incrementada, es decir más del 5 % de la cantidad realmente necesitada, de resina de melamina/formaldehído en la lámina impresa. Evidentemente, dicho incremento de consumo de resina no es económico y puede incluso detractar otras propiedades aceptables del laminado.

Adicionalmente, otros modificadores que han sido utilizados en la técnica anterior, si bien imparten propiedades realzadas al material curado, producen características indeseadas durante la preparación del laminado. Por ejemplo, ciertos modificadores cuando se incorporan en el jarabe resinoso, producen una composición inestable. En ciertos casos, la composición resinosa, después de impregnar las telas y durante el secado de las mismas, posee una tendencia hacia el espumado y la única técnica conocida para inhibir este espumado consiste en secar muy lentamente, lo cual es desde luego antieconómico.

Uno de los plastificantes más normalmente utilizados es la o,p-toluenosulfonamida (OPTS), si bien también se han utilizado metilolaminometano (Patente U.S. No. 2.033.823), glicerina, dietilenglicol y productos de reacción de los mismos con epíclorhidrinas (Patente U.S. No. 2.678.308). Aunque la OPTS y los metilolaminometanos, como plastificantes internos realzan de hecho las propiedades de la mayoría de los productos preparados a partir de resina de melamina/formaldehído, presentan también problemas o limitaciones en su empleo. La OPTS debe emplearse en cantidades de por lo menos 7-9 % en peso, basado en el peso de la melamina y requiere también calor para ponerla en solución cuando se añade a las resinas

previamente preparadas, por ejemplo una resina secada por aspersión. Los metilolaminometanos exhiben una sensibilidad al agua en el producto final cuando se utilizan en grandes cantidades.

5 Los aditivos de glicerina y glicol son plastificantes externos y su empleo está muy limitado debido a que fuertes características promotoras de flujo que causan la emigración de la resina de melamina/formaldehído a las láminas de núcleo durante la producción de los laminados. Además, las resinas modificadas con los glicoles muestran sensibilidad al
10 agua del mismo modo que los aminometanos antes mencionados, es decir la humedad provoca una capacidad de flujo incrementada de las resinas modificadas de este modo. Por otra parte, el plastificante se lixivia también del producto laminado en el cual ha sido incorporado cuando el laminado entra en contacto
15 con agua en su empleo normal.

Según la presente invención, se proporciona el producto de reacción resinoso de (1) al menos 1 mol de formaldehído por mol de (2) melamina y (3) de 0,005 a 0,5 moles de 2-
20 (2-aminoetoxi)etanol por mol de melamina.

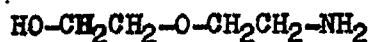
Se proporciona un nuevo plastificante que puede incorporarse en las resinas de melamina/formaldehído, de modo que las composiciones resinosas y los productos finales obtenidos de las mismas, no poseen ninguna de las desventajas mencionadas anteriormente con respecto al empleo de otros plastificantes, exhibiendo todavía excelentes propiedades en relación al flujo durante el prensado, estabilidad dimensional, trabajabilidad, ausencia de sangrado, ausencia de espumado, ausencia de sensibilidad al agua, etc. El nuevo plastificante,
25 2-(2-aminoetoxi)etanol, se puede emplear en cantidades muy
30

pequeñas, no requiere calor al objeto de incorporarle en una resina de melamina/formaldehido preformada y no promueve el flujo de la resina de las láminas con las cuales la resina que le contiene se impregnan, en láminas adyacentes, en la producción de laminados. El laminado exhibe excelente color, dureza y resistencia a los disolventes y productos químicos, reduciéndose las composiciones resinosas en una impregnación total de la tela y con ello en una excelente aglutinación.

Como antes se ha mencionado, la invención reside en la incorporación de 2-(2-aminoetoxi)etanol en resinas de melamina/formaldehido, al objeto de impartir a las mismas efectos plastificantes, con lo cual se realzan las propiedades ya existentes de las mismas sin provocar efectos secundarios indeseados.

Las resinas de melamina/formaldehido a las cuales se añade el 2-(2-aminoetoxi)etanol, para formar los nuevos productos de reacción de la invención, son bien conocidas en la técnica y se preparan por reacción de condensación de melamina con formaldehido, véase la Patente USA No. 3.033.823. La relación molar de formaldehido a melamina empleada es generalmente de por lo menos 1 mol de formaldehido por mol de melamina, si bien es generalmente aplicable una gama de 1:1 a 6:1 aproximadamente, respectivamente, prefiriéndose una gama de 1,5:1 a 4:1 aproximadamente, respectivamente.

El 2-(2-aminoetoxi)etanol tiene la fórmula general:



y es un material bien conocido. En la Patente USA No. 2.712.978 se describe un método para su preparación así como otro empleo del mismo.

El 2-(2-aminoetoxi)etanol se puede incorporar en la

resina de melamina/formaldehido durante la formación de la misma o después de que la resina se ha formado, en cantidades que oscilan entre 0,005 y 0,5 moles aproximadamente por mol de melamina empleada, prefiriéndose una cantidad comprendida entre 0,05 y 0,1 moles aproximadamente por mol de melamina.

Puesto que el 2-(2-aminoetoxi)etanol es un líquido, se puede añadir como tal a los materiales de carga de melamina-formaldehido durante la formación de la resina o en cualquier punto de la formación de la resina. Es preferible monitorizar la capacidad de dilución en agua de la resina durante su formación, de un modo conocido, y añadir el plastificante etanólico cuando la capacidad de dilución alcanza un 350 % aproximadamente. Cuando el 2-(2-aminoetoxi)etanol se añade después de la formación de resina de melamina/formaldehido, se puede añadir a la misma como un líquido o como una solución en agua. Igualmente, si la resina de melamina/formaldehido se encuentra en forma sólida o pulverulenta, la resina solo necesita ser reconstituida, por ejemplo, en agua, y añadirse a la misma el plastificante etanólico.

Las resinas preferidas según la invención, y como antes se ha indicado, se pueden utilizar en la preparación de laminados de superficie decorativa, de melamina, de alta presión, tanto del tipo de finalidades generales como del tipo de post-formado, así como en laminados para superficies verticales. También son útiles en la preparación de laminados de núcleo de fibra revestida de poliéster o de escamas y paneles de melamina de baja presión.

Los siguientes ejemplos se proporcionan con fines ilustrativos. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se especifique lo contrario.

EJEMPLO 1

A un recipiente de reacción de acero inoxidable, se cargan 1,8 moles de una solución acuosa de formaldehído al 37 % por cada mol de melamina cargado. El pH de la lechada resultante se ajusta a 9,6-9,8 con dietiletanolamina. La mezcla de reacción se calienta a 90°C y se mantiene a esta temperatura. Durante la reacción, se monitoriza la capacidad de dilución en agua de la mezcla. Cuando se alcanza una capacidad de dilución de 350 %, medida a 25°C, se añaden 0,06 moles de 2-(2-aminoetoxi)etanol por mol de melamina previamente cargada. El medio de reacción se deja enfriar a temperatura ambiente. La resina de melamina/formaldehído, modificada, de color agua, resultante, tiene una capacidad de dilución en agua de 140 % y una vida en almacenamiento de 21 días.

EJEMPLO 2

Según el procedimiento del ejemplo 1, se prepara una resina de melamina/formaldehído excepto que el 2-(2-aminoetoxi)etanol se carga al reactor con la solución de formaldehído y cristales de melamina. La mezcla resultante se calienta a 90°C, se hace reaccionar hasta una capacidad de dilución del 350 % y se enfría a temperatura ambiente. Se recupera un producto resinoso similar.

EJEMPLO 3

Se sigue de nuevo el procedimiento del ejemplo 1 excepto que cuando la capacidad de dilución de la resina de melamina/formaldehído resultante alcanza un 350 %, el medio de reacción se enfría a temperatura ambiente. El 2-(2-aminoetoxi)etanol se añade entonces con agitación. Se recupera, sin calentar adicionalmente, un producto que tiene propiedades sustancialmente idénticas a las del producto del ejemplo 1.

EJEMPLO 4

Una resina de melamina/formaldehido comercialmente disponible, en forma pulverulenta, se reconstituye disolviéndola en agua a una concentración de 42 %. A la solución resultante se añade 2--(2-aminoetoxi)etanol en una relación molar de 0,005 moles por mol de melamina en la misma. Después de 30 minutos, con agitación moderada, se recupera un producto de reacción resinoso que tiene una vida en almacenamiento de 19 días, una capacidad de dilución en agua de 160 % y una apariencia blanca como el agua.

EJEMPLO 5

Se impregna un papel kraft disponible en el comercio con una resina de núcleo convencional de fenol/formaldehido, hasta un contenido en resina del 29 %, y se seca hasta un contenido en volátiles del 4,5 %. Un papel decorativo de alfa-celulosa, estampado en múltiples colores, con un peso básico de 40,5 kg, se impregna con el producto resinoso obtenido en el ejemplo 1, hasta un contenido en resina del 39 %, y se seca hasta un contenido en volátiles del 5 %. Similarmente, una lámina de superposición, de alfa-celulosa, de un peso básico de 12,60 kg, se impregna con la resina de melamina del ejemplo 1, hasta un contenido en resina del 68 %, y se seca a un contenido en volátiles del 4,5 %. No se presenta espumado durante la etapa de secado. Las láminas secas no muestran una sensibilidad incrementada al agua o a la humedad. Se prepara un conjunto consistente en siete láminas del papel kraft impregnado con resina fenólica, así preparado, revestido superficialmente con una sola lámina del papel decorativo impregnado con melamina, así preparado, superpuesto con una sola lámina del papel de superposición así preparado. El conjunto entero se prensa contra

placas de acero pulido durante 15 minutos a 140°C, y 98 kg/cm², se enfría y se extrae de la prensa. El laminado totalmente curado muestra claramente la lámina decorativa a través de la lámina de superposición transparente y posee una superficie dura, brillante y resistente al uso, que es impermeable a la mayoría de los agentes químicos. No pudo detectarse ningún sangrado a través de la resina fenólica. Se cortan pequeñas muestras del laminado y se someten a un ensayo como se describe Norma NEMA No. LD 1-1971. Las muestras pasaron todos los ensayos satisfactoriamente.

EJEMPLOS 6 - 8

Siguiendo el procedimiento del ejemplo 5, pero empleando las resinas de melamina de los ejemplos 2-4 en lugar de la del ejemplo 1, se produce una serie de tres laminados, todos ellos teniendo una superficie de melamina que exhibe excelentes propiedades.

EJEMPLO 9 (Comparativo)

Cuando se repite el procedimiento del ejemplo 5, excepto que se omite el componente 2-(2-aminoetoxi)etanol de la resina de melamina/formaldehido, la resina resulta difícil de procesar y exhibe pobres características de flujo. El laminado acabado está seriamente cuarteado y no es conformable.

EJEMPLO 10

Se impregna un papel crepé disponible en el comercio con una resina fenólica post-formable hasta un contenido en resina del 35 %, tras lo cual se seca hasta un contenido en volátiles del 3 %. Se prepara un conjunto utilizando dos láminas del crepé impregnado con resina fenólica, tres láminas del papel kraft impregnado con resina fenólica del ejemplo 5 y revestido superficialmente con el papel decorativo y lámina de super

posición del ejemplo 5. El conjunto se prensa contra placas de acero pulimentadas durante 15 minutos a 135°C y 98 kg/cm², se enfría y se extrae de la prensa. El laminado resultante posee una superficie dura, brillante y resistente al uso que es impermeable a la mayor parte de los productos químicos. El laminado pasa todos los ensayos NEMA del ejemplo 5 y no exhibe sangrado de la resina fenólica a las láminas decorativa y de superposición.

EJEMPLO 11

Una lámina decorativa como la descrita en el ejemplo 5 se impregna con el producto de reacción de melamina/formaldehído del ejemplo 2 hasta un contenido en resina del 65 % y se seca hasta un contenido en volátiles del 6,5 %. La lámina seca se coloca sobre la parte superior de un material de núcleo de escama de 25,4 mm de espesor y se prensa a 150°C y 23 kg/cm². El panel prensado resultante pasa todos los ensayos reconocidos para los paneles de melamina de baja presión.

N O T A
=====

Descrita 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 una solicitud de patente presentada en Norteamérica con el nº 419.325 de 27 de noviembre de 1.973, accogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invencción por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR PRODUCTOS RESINOSOS DE MELAMINA/FORMALDEHIDO; caracterizándose

por lo siguiente:

5 1.- Procedimiento para preparar productos resinosos de melamina/formaldehido, caracterizado porque comprende hacer reaccionar (1) por lo menos un mol de formaldehido por mol de (2) melamina y (3) de 0,005 a 0,5 moles aproximadamente de 2-(2-aminoetoxi)etanol por mol de melamina.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar de formaldehido a melamina oscila entre 1:1 y 6:1 aproximadamente, respectivamente.

10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar de formaldehido a melamina oscila entre 1,5:1 y 4:1 aproximadamente, respectivamente.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza de 0,05 a 0,1 moles aproximadamente de 2-(2-aminoetoxi)etanol por mol de melamina.

15 5.- Procedimiento para preparar productos resinosos de melamina/formaldehido, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20 Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12 AGO. 1976

FORMICA CORPORATION,

GOMEZ ACEBO Y MORALES

Abogados L. García Fernández

