

441.604

PATENTE DE INVENCION

Case No. BIP 1568

Int. Cl.:	C08G
-----------	------

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR RESINAS AMINOPLASTO

Solicitante: BRITISH INDUSTRIAL PLASTICS LIMITED, entidad inglesa,
residente en 77 Fountain Street, Manchester M2 2EA,
Inglaterra.

Esta invención se relaciona
con un procedimiento para preparar resinas de
amino-formaldehido modificadas.

Según la presente invención,
5 se proporciona una resina aminoplasto que comprende:

**POOR
QUALITY**

(i) una amino triazina (preferiblemente una amina seleccionada entre melamina, benzoguanimina, mezclas de las mismas, y mezclas de ellas con urea),

(ii) formaldehído y

5 (iii) un monoepóxido,

que se hacen reaccionar entre sí en una relación molar del orden 1:2:0,01 a 1:4:0,2, para proporcionar un condensado de amino-formaldehído epoxidado.

10 Como antes se ha dicho, la presente invención proporciona un método para preparar dicha resina amino plasto, cuyo método comprende dos etapas, realizándose en la primera de ellas la reacción conjunta entre la aminotriazina, formaldehído y monoepóxido, como antes se ha indicado, en un medio acuoso, en presencia de un alcohol monohídrico, 15 dihidrico o trihidrico, bajo condiciones alcalinas, a una temperatura del orden de 40°C a la temperatura de reflujo, siendo la reacción molar amina:formaldehído:monoepóxido de 1:0,5:0,01 a 1:1,5:0,2; y consistiendo la segunda etapa, en la alteración de la relación molar melamina:formaldehído 20 a un valor dentro de la gama de 1:2 a 1:4, mediante la adición de formaldehído, efectuándose una condensación ulterior a una temperatura que oscila entre 40°C y la temperatura de reflujo, bajo condiciones alcalinas, para producir una resina que tiene una viscosidad de 80 a 200 segundos (como se 25 describe en la forma británica "E" del tubo en U a 25°C), enfriándose la resina a temperatura ambiente.

El monoepóxido es preferiblemente un óxido de etileno monosustituido en donde el sustituyente es un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 5 a 10 átomos 30 de carbono, o es un grupo RCOO-CH_2 en donde R es un grupo

hidrocarburo con 5 a 10 átomos de carbono; son mas preferidos el óxido de octeno y un material de tipo disponible a partir de Shell Chemicals Limited con el nombre registrado 'Cardura E'.

5 Es preferible usar un alcohol monohídrico, puesto que el alcohol se usa como un auxiliar del procesado o como disolvente en lugar de como reactante. Si se emplea un alcohol dihídrico o trihídrico, puede que no sea posible separarlo del sistema de resina durante las
10 etapas de secado de la fabricación de papel impreso y, por consiguiente, puede tener un efecto sobre el sistema de laminación en el cual se utiliza el papel de impresión. Si se desea emplear un alcohol dihídrico o trihídrico, por ejemplo debido al peligro de fuego en el empleo de un alcohol monohídrico, se prefiere un alcohol que tenga un
15 efecto mínimo sobre el sistema de laminación. Sin embargo, dentro de los alcoholes monohídricos utilizables se encuentran los dioles y polioles esterificados, por ejemplo un monoéster de etilenglicol.

20 Según una forma de realización preferida, ilustrativa del método de esta invención, las dos etapas comprende:

1. Hacer reaccionar melamina (1 mol) con formaldehido acuoso (0,5 a 1,5 moles, preferiblemente 0,75 a 1 mol de formaldehido) y 0,01 a 0,2, preferiblemente 0,02 a 0,08 moles de un monóxido, en presencia de hasta un 30%, preferiblemente 0,1 a 30% (basado en el peso del contenido en sólidos de melamina-formaldehido) de un alcohol monohídrico elegido entre metanol, etanol, n-propanol e iso-propanol (mas preferiblemente de 15 a 20%
30

en peso de etanol) a un pH de 9,5 a 11,5, mas preferible-
mente de 10 a 10,5, efectuándose el ajuste del pH (si es
necesario) con una solución de sosa cáustica u otro alcali
inorgánico. Esta etapa del proceso, se efectua a una tem-
5 peratura entre 60°C y la de reflujo (preferiblemente a
reflujo) y deberá tener una duración de 0,5 a 4 horas (pre-
feriblemente de 3 a 3,5 horas). Las condiciones anteriores
reducen al mínimo la metilolación y, en consecuencia, la
condensación, para llevar al óptimo la epoxidación de los
10 grupos amino. El sistema de reacción puede permanecer
grumoso en toda esta etapa, pero se clarificará durante
la segunda etapa.

2. Añadir suficiente cantidad de formal-
dehido acuoso para elevar la reacción de melamina:formal-
15 dehido a un valor de 1:2 a 1:4, ajustando el pH (si es
necesario) a 7,5-9, preferiblemente 8-8,5, añadiendo un
ácido, preferiblemente ácido fórmico (puede usarse un ácido
inorgánico) y efectuando una reacción de condensación a
una temperatura que oscila entre 40°C y la de reflujo,
20 preferiblemente 80-90°C, hasta que la viscosidad de la re-
sina ha incrementado a 80-200 segundos, preferiblemente
110-130 segundos, tras lo cual la resina resultante se en-
fria rápidamente a temperatura ambiente.

Normalmente, no es necesario ajustar
25 el pH de la resina epoxidada resultante a dicho valor den-
tro de la gama preferida de 7,5-8,5.

La presente invención proporciona un
método para fabricar un producto laminado, que comprende
aplicar la resina epoxidada citada, en forma de un papel
30 impreso impregnado con la resina, a una superficie de un

sustrato y prensar el sistema resina/sustrato resultante a una presión de 344,7 KN/m² a 5.171 KN/m², a una temperatura y durante un tiempo suficiente para curar la resina y aglomerarla al sustrato. Las presiones usadas (y por consiguiente el tiempo) son una función de la resistencia a la compresión del sustrato.

De este modo, la presente invención proporciona también un papel de impresión simple, impregnado con la resina epoxidada ya citada. Con respecto a la durabilidad adicional, puede utilizarse también un papel superyacente similarmente impregnado.

El papel de impresión contiene preferiblemente de 50 a 70% en peso de la solución de resina, basado en el peso en seco del papel, y con preferencia el papel tiene un peso de 80 a 160 g/m². Puede impregnarse un papel superyacente de un peso de 20 a 40 g/m² con una cantidad equivalente de solución de resina. Ambos se secan preferiblemente hasta un contenido en volátiles de 6,5 a 8,5% en peso.

Las resinas epoxidadas de esta invención son particularmente adecuadas para la modificación de sucrosa, como se describe, por ejemplo en las patentes británicas nos. 919.808 y 1.056.216. La adición de sucrosa en una cantidad del orden, por ejemplo, de 0,1 a 30% en peso de la solución de resina, realiza su estabilidad y no tiene ningún efecto detrimetal sobre el comportamiento de la resina. Una adición de sucrosa preferida consiste en un 25% en peso, basado en la solución de resina.

Se pueden explicar diversas condiciones de prensado a la hora de utilizar las resinas de esta in-

vención. A continuación se muestran, a modo de ejemplo, dos métodos preferidos de laminación del papel impreso impregnado con resina sobre cartón de recortes, en los cuales las dos superficies principales de la laminación de cartón de recortes se laminan a una presión de 1.724 KN/m^2 .

A. Ciclo de prensado moderado:

El cartón y las láminas de impresión impregnadas se colocan en una prensa a 70°C y se aplica presión. La temperatura se eleva a 160°C en un periodo de 5 minutos, y se mantiene en ese valor durante 5 minutos. Los platos se enfrían a 70°C en un periodo de 10 minutos, liberándose la presión y expulsándose el laminado.

B. Ciclo de prensado corto (técnica de estampado en caliente):

El cartón y las láminas impregnadas se colocan en la prensa a 170°C y se aplica inmediatamente presión. Después de un periodo de 1 minuto a esta temperatura, se libera la presión y se expulsa el laminado.

Las resinas modificadas son particularmente adecuadas para el ciclo de prensado más corto, habiéndose proporcionado las formulaciones preferidas resultados excelentes con un tiempo de prensado reducido a 45 segundos a 170°C .

La resistencia a la rotura y a la trituración de los cartones laminados ha sido evaluada según las normas alemanas DK674/817/41, que implican el someter el laminado a calor seco durante 24 horas a 70°C , constituyendo esto un ciclo de exposición a "calor seco". La norma permite ciertos cambios menores en el brillo superficial, pero no debe aparecer ninguna rotura o trituración. Todas las

resinas ejemplificadas mas abajo proporcionaron como minimo 15 ciclos, sin roturas.

5 Los siguientes ejemplos se ofrecen para ilustrar las formas de realización preferidas de la presente invención con mayor detalle, expresándose las partes y porcentajes en peso, a menos que se especifique lo contrario.

EJEMPLO 1

750 partes (9 moles) de formalina al 36% se ajustara un pH de 10 con una solución de sosa cáustica, 10 añadiéndose entonces a 1512 partes (12 moles) de melanina, 48,2 partes (0,193 moles) de Cardura E y 406 partes de alcoholes metilados industriales al 64% (IMS) contenidos en un matraz reactor. La carga se calienta a reflujo (85°C) y se mantiene durante 3 horas. Se añaden 1750 partes (20,9 15 moles) de formalina al 36% y la temperatura del lote se ajusta a 87-88°C. El pH de la resina es de 8,1. Cuando la viscosidad de la resina ha subido a 118 segundos ("E" tubo en U a unos 25°C), se enfria el lote a temperatura ambiente. El contenido en sólidos del producto es de 52,2%.

20 Se impregna papel de impresión (120g/m²) con el material anterior hasta un contenido en resina de 62,4% (véase las notas indicadas mas abajo) y se seca durante 4 minutos a 105°C. La lámina impregnada tiene un contenido en volátiles de 7,1% (vease mas abajo). El papel impregnado 25 resultante se utiliza para revestir superficialmente cartón de recortes en un ciclo de prensado de 1 minuto a 170°C y 1724 KN/m². El laminado resultante tiene una superficie brillante y pasa los 15 ciclos de "calor seco" sin roturas o evidencia de deslaminación.

30 Se añaden 101 partes de sucrosa a 446

partes de la resina anterior y la mezcla se emplea para impregnar el mismo papel de impresión hasta un contenido en resina de 57%. El papel impregnado se seca durante 5 minutos a 105°C para proporcionar un contenido en volátiles de 7,9%. El cartón de recortes revestido superficialmente se produce utilizando el ciclo de prensado anterior resultando el laminado obtenido con una apariencia brillante y con excelente resistencia a la rotura bajo las condiciones de ensayo de "calor seco".

10 EJEMPLO 2

436 partes (5,23 moles) de formalina al 36% se ajusta a pH 10,1 con una solución de sosa cáustica, añadiéndose luego a 409,5 partes (3,25 moles) de melamina, 13,1 partes (0,05 moles) de Cardura E y 110,5 partes de IMS, contenidos en un matraz de reacción. La carga se sienta a reflujo y se mantiene durante 2 horas. Se añaden 292 partes (3,5 moles) de formalina al 36% y se continúa el procesado a 80-85°C hasta que la viscosidad de la resina es de 115 segundos ("E" tubo en U, 25°C aproximadamente). El conjunto se enfría a temperatura ambiente, para proporcionar una resina estable cuyo contenido en sólidos curados es del 52% y un pH de 7,9.

Se impregna papel de impresión (120 g/m²) con la resina anterior, hasta un contenido en resina del 57% y se seca entonces hasta un contenido en volátiles del 7,3%. Se produce un panel de cartón de recortes chapado, según el método del ejemplo 1, y el laminado resultante posee un buen brillo y una buena resistencia a la rotura.

EJEMPLO 3

30 375 partes (4,50 moles) de formalina al

36% se ajusta a un pH de 10,6 con una solución de sosa caústica, añadiéndose luego a 756 partes (6 moles) de melamina, 24 partes (0,187 moles) de óxido de octeno y 203 partes de IMS, todos ellos contenidos en un matraz de reacción. El lote se calienta a reflujo (86°C) y se mantiene el reflujo durante 3 horas. Se añaden 875 partes (10,5 moles) de formalina al 36% y el conjunto se calienta a 87°C. La resina se enfría rápidamente después de haber alcanzado una viscosidad de 121 segundos ("E", tubo en U a 25°C).

La resina resultante se utiliza para impregnar papel de impresión (120 g/m²) hasta un contenido en resina del 58,3%, secándose a continuación hasta un contenido en volátiles del 7,3%. El laminado producido, utilizando el ciclo de prensado moderado, tiene un excelente brillo y resistencia a la rotura.

EJEMPLO 4

190 partes (2,28 moles) de formalina al 36% se ajustan a pH 10 con una solución de sosa caústica, añadiéndose luego a 378 partes (3 moles) de melanina 24,12 partes (0,096 moles) de Cardura E y 102 partes de isopropanol, contenidos en un matraz de reacción.

La carga se calienta a reflujo y se mantiene este último durante 4 horas. Se añaden 435 partes (5,22 partes) de formalina al 36% y la temperatura del conjunto se eleva a 87°C. Cuando la viscosidad de la resina ha alcanzado 103 segundos ("E", tubo en U; 25°C), el conjunto se enfría a temperatura ambiente. La resina acabada tiene un contenido en sólidos del 52,8% y un pH de 8,2.

Se impregna papel de impresión (120 g/m²) con el producto anterior hasta un contenido en resina del

59% y a continuación se seca para dar un contenido en volátiles del 8,1 %. Se reviste superficialmente cartón de recortes con esta lámina pre-impregnada utilizando una presión de 1724 KN/m² y 1 minuto a 170°C. El laminado resultante proporciona una apariencia superficial aceptable y una excelente resistencia a la rotura. El papel impregnado anterior, con un contenido equivalente en resina y volátiles, se utiliza para preparar laminados por el método del ciclo de prensado moderado con platos de acero inoxidable pulidos entre lámina de Impresión y platos de la prensa. El laminado resultante tiene un brillo super y una buena resistencia a la rotura.

EJEMPLO 5

190 partes (2,88 moles) de formalina al 36% se ajusta a un pH de 10,6 con una solución de sosa cáustica añadiéndose luego a 378 partes (3 moles) de melamina, 40 partes (0,16 moles) de Cardura E y 130 partes de IMS contenidos en un matraz de reacción. La carga se calienta a reflujo y se mantiene este último durante 4 horas. Se añaden a la carga 684,7 partes (8,22 moles) de formalina al 36% y la temperatura se incrementa a 86°C. El pH del lote es de 7,9. Se continua el procesado hasta que la viscosidad de la resina es de 98 segundos ("E", tubo en U, unos 25°C) en cuyo punto el lote se enfría a temperatura ambiente. El producto es estable y tiene un contenido en sólidos del 48,3% y un pH de 7,6.

Papel de impresión (120 g/m²) impregnado con este producto hasta un contenido en resina del 59% y un contenido en volátiles del 7,3%, se lamina sobre cartón de recortes a una presión de 1724 KN/m², proporcionando una

apariciencia superficial excelente y una resistencia a la rotura igualmente excelente.

Se mezclan 400 partes de la resina anterior con 100 partes de sucrosa y se emplea entonces para preparar papel de impresión impregnado (120 g/m²) cuyo contenido en resina es del 58,1% y cuyo contenido en volátiles es del 7,9%. El papel pre-impregnado se prensa sobre cartón de recortes a 1724 KN/m² durante 1 minuto, a unos 170°C, para producir un laminado de buena apariciencia superficial y resistencia a la rotura.

NOTAS.

1.- El porcentaje del contenido en resinas se expresa como sigue:

$$\frac{\text{Peso de papel impregnado} - \text{peso de papel sin tratar}}{\text{Peso de papel impregnado}} \times 100$$

Peso de papel impregnado

2.- El porcentaje del contenido en volátiles se determina del siguiente modo:

Una muestra de 10 cm x 10 cm de papel tratado se pesa antes y después del secado a 160°C durante 5 minutos.

$$\frac{\text{Peso de papel tratado antes del secado} - \text{peso de papel tratado después del secado}}{\text{Peso de papel tratado antes del secado}} \times 100$$

Peso de papel trado antes del secado

3.- El contenido en sólidos anotado en los ejemplos se determina por el método de las normas británicas 2782 107E.

Debe observarse que las resinas de esta invención son esencialmente sistemas de resina de un solo componente y que en ningún modo han de ser considerados como análogos a los sistemas de componentes múltiples en donde, por ejemplo, se emplea una resina de benzoguanimina en com-

binación con una resina alquídica.

De este modo, según esta invención se pueden obtener resinas que ofrecen buena estabilidad (y por lo tanto buenas propiedades de almacenamiento) a temperatura ambiente y buenas propiedades en brillo y resistencia a la rotura.

NOTA .-

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo 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 Inglaterra, bajo el número 43435/74, de fecha de 8 de octubre de 1.974, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR RESINAS AMINOPLASTO; caracterizándose por lo siguiente:

1º.- Procedimiento para preparar resinas aminoplasto, caracterizado porque en una primera etapa se hace reaccionar una aminotriazina, formaldehído y un monoépoído en un medio acuoso, en presencia de un alcohol monohídrico, dihídrico o trihídrico, bajo condiciones alcalinas, a una temperatura del orden de 40°C a la temperatura de refluxo, siendo la relación molar amina:formaldehído:monoépoído de 1:0,5:0,01 a 1:1,5:0,2; y en una segunda etapa, se altera la relación molar aminotriazina:formaldehído a un valor del orden 1:2 a 1:4, por adición de formaldehído, efec-

tuándose una condensación ulterior a una temperatura que oscila entre 40°C y la temperatura de reflujo, bajo condiciones alcalinas, para producir una resina que tiene una viscosidad de 80 a 200 segundos, medida según la norma británica "E" del tubo en U a 25°C; tras lo cual la resina se enfría a temperatura ambiente.

2º.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la aminotriazina es melamina y en la primera etapa se hace reaccionar la melamina con formaldehído acuoso en una relación molar de 1:0,75 a 1:1 y con el monoepóxido de una relación molar de 1:0,02 a 1:0,08.

3º.- Procedimiento según la reivindicación 1ª ó 2ª, caracterizado porque la amino-triazina, formaldehído y monoepóxido se hacen reaccionar conjuntamente en presencia de 0,1 a 30% en peso (basado en el peso del contenido en sólidos de la aminotriazina-formaldehído) de un alcohol monohídrico, a un pH de 9,5 a 11,5.

4º.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la aminotriazina, formaldehído y monoepóxido se hacen reaccionar conjuntamente a una temperatura que oscila entre 60°C y la de reflujo, durante un periodo de 0,05 a 4 horas.

5º.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la segunda etapa comprende alterar la relación molar aminotriazina:formaldehído a un valor dentro de la gama de 1:2 a 1:4 y ajustar el pH a 7,5-9 añadiendo un ácido antes de efectuar la condensación ulterior.

6º.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque la condensación ulterior se

efectua a una temperatura de 80 a 90°C.

5 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la condensación ulterior efectuada en la segunda etapa, se lleva a cabo hasta que la viscosidad es del orden de 110 a 130 segundos.

10 8.- Procedimiento para preparar resinas aminoplasto; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12 DIC. 1975

BRITISH INDUSTRIAL PLASTICS LIMITED.

L. GÓMEZ ACEBO Y MOJER
p.p. Firmado: L. Gómez Fernández

