



ESPAÑA

⑩ ES	⑪ NUMERO	⑩ A1
	⑫ 460.910	
	⑬ FECHA DE PRESENTACION	
	⑭ 21.7.77	

6 NOV. 1978

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

⑯ PRIORIDADES:	⑰ NUMERO	⑱ FECHA	⑲ PAIS
	707.599	22.7.76	EE.UU.

⑳ FECHA DE PUBLICIDAD	㉑ CLASIFICACION INTERNACIONAL	㉒ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	G08J; G08G; G08K	

㉓ TITULO DE LA INVENCION
"UN METODO DE FABRICAR UN PRODUCTO CONFORMADO DE RESINA TERMOEN DURECIDA"

㉔ SOLICITANTE (S)
CPC INTERNATIONAL, INC.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
International Plaza, Englewood Cliffs, Nueva Jersey 07632, Estados Unidos de América

㉕ INVENTOR (ES)
John P. Gibbons y Mutong T. Chiang

㉖ TITULAR (ES)

㉗ REPRESENTANTE
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 66.400)

1 Esta invención se refiere a resinas termoendure-
cibles basadas en hidratos de carbono, y más particularmen-
te a sistemas de resina termoendurecible formulados a par-
tir de una resina de novolaca, un hidrato de carbono y un
5 aminoplasto.

 Las resinas de condensación basadas en fenol y
aldehidos alifáticos se han utilizado durante muchos años
en la industria de los plásticos. Una forma particular de
tales resinas fenol-aldehido que goza de un uso muy exten-
10 dido es la denominada resina de novolaca de fenol-formalde-
hido. Tales resinas se preparan por reacción de un exceso
de fenol con formaldehido en presencia de un catalizador
ácido para formar la resina de novolaca, la cual es un plás-
tico relativamente quebradizo a la temperatura ambiente.

15 La resina resultante se combina luego con diver-
sos aditivos de moldeo, con inclusión de cargas y un agen-
te de reticulación (usualmente hexametilentetramina). Cuan-
do se utilizan como composición de moldeo para producir
artículos, las resinas tienen propiedades físicas y mecáni-
20 cas satisfactorias. Por ejemplo, es una práctica común mez-
clar la resina de novolaca de fenol-formaldehido con car-
gas tales como óxido de calcio, serrín de madera, sílice,
etc., junto con el agente de curado para hacer que el mate-
rial plástico resulte termoendurecible.

25 Aunque no han llegado a ser en absoluto tan
ampliamente utilizadas como las resinas de novolaca, se han
empleado también resinas de condensación preparadas por
reacción de formaldehido con urea o con melamina en compo-
siciones de moldeo del tipo arriba descrito.

30 La materia prima básica para las resinas de novo-
9087

1 -laca del tipo descrito arriba es el petróleo. Como es bien
sabido actualmente, los suministros de petróleo están sien
do cada vez más limitados, y sus precios se han elevado no
tablemente. Existe por tanto necesidad de reemplazar al menos
5 una parte de los componentes basados en petróleo de las re
sinas de novolaca por un material más abundante y menos
costoso. Los hidratos de carbono, fácilmente asequibles a
partir de fuentes vegetales, son por esta razón un tipo de
fuente renovable idealmente adecuado para uso en la fabri-
10 cación de plásticos.

Hasta el momento presente, sin embargo, ha sido
difícil producir composiciones de resinas termoendurecibles
que contengan hidratos de carbono en las que el hidrato de
carbono no afecte desfavorablemente a las propiedades físi-
15 cas y/o químicas de la resina resultante. Por ejemplo, se
ha propuesto en las Patentes de los EE.UU. Nos. 2.408.065
y 2.502.520 mezclar almidón con una resina melamina-formal-
dehído. No obstante, los artículos moldeados a partir de
tales composiciones no tienen una resistencia suficiente
20 para muchas aplicaciones modernas.

De acuerdo con ello, es un objeto de la presente
invención proporcionar un sistema de resina de novolaca de
coste bajo que incorpora un hidrato de carbono poco costo-
so con niveles de sustitución relativamente altos.

25 Es un objeto más específico de la invención pro-
porcionar una resina de novolaca y una composición de mol-
deo que incorpora la misma, donde una porción de la novola-
ca se reemplaza por un material de hidrato de carbono para
proporcionar una composición de moldeo que tiene propieda-
30 des mejoradas de resistencia mecánica y de resistencia al

1 agua, y que es útil para la aplicación del moldeo con termo
endurecimiento.

Los conceptos de la presente invención residen
en una composición de moldeo que se formula a partir de
5 (1) una resina de novolaca de fenol-formaldehído, (2) un
almidón compatible con la resina de novolaca y (3) un ami-
noplástico compatible con el almidón, que es capaz también
de servir como plastificante para la resina de novolaca. En
la práctica de esta invención, una resina de novolaca se
10 mezcla con el almidón y el aminoplástico, y preferiblemente
una carga, para formar un compuesto de moldeo que tiene pro-
piedades de flujo satisfactorias capaz de ser moldeado para
producir un artículo que tiene una superficie brillante y
que posee propiedades físicas y mecánicas satisfactorias.

15 Se ha encontrado que el uso de la combinación de un almidón
y un aminoplástico sirve para reducir de modo notable el cos-
te del compuesto de moldeo sin una disminución importante
de las propiedades físicas y mecánicas del producto moldea-
do resultante.

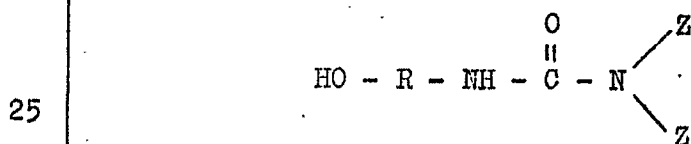
20 Las resinas de novolaca de fenol-formaldehído
empleadas en la práctica de esta invención son aquéllas que
se emplean típicamente en las composiciones de moldeo de no-
volaca convencionales. Aquéllas se preparan por condensa-
ción de fenol con formaldehído en presencia de un cataliza-
25 dor ácido, usualmente ácido sulfúrico, para formar una resi-
na dura y quebradiza que puede curarse con un agente de re-
ticulación para dar un material termoendurecible. Las resi-
nas de novolaca, en contraste con los resoles, se preparan
utilizando una relación de aldehído a fenol menor que 1 pa-
30 ra producir así una resina termoplástica que puede conver-

1 -tirse en forma termoendurecible mediante el uso de un agen-
 te de curado como se ha descrito arriba. Tales resinas de
 novolaca de fenol-formaldehido son comercialmente asequi-
 bles de Acme Resin Company, rama de CPC International Inc.
 5 así como de muchas otras procedencias.

Se ha encontrado que el almidón, empleado como
 aditivo, proporciona propiedades mecánicas satisfactorias,
 particularmente en términos de resistencia mecánica y resis-
 tencia al agua. Para este fin, puede hacerse uso de almido-
 10 nes de cereales tales como almidón de maíz, sorgo de grano
 y trigo, almidones céreos tales como milo céreo y maíz cé-
 reo, y almidones de raíces tales como almidón de patata y
 almidón de tapioca.

Puede hacerse uso también de almidones que con-
 15 tienen proteínas. Por ejemplo, se pueden utilizar también en
 la práctica de la invención sémola de maíz, harina de maíz,
 harina de arroz o almidón de molino.

Como aminoplasto, se hace uso de productos de con-
 densación de un aldehido alifático inferior, específicamen-
 20 te formaldehido, acetaldehido o propionaldehido con urea o
 melamina. Los aminoplastos de urea pueden representarse por
 la fórmula estructural:

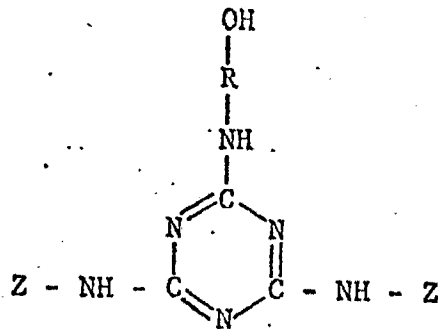


en la que R es un grupo alcoholideno C₁ a C₃ correspondien-
 te al aldehido y Z es hidrógeno o un alcoholol que contiene
 1 a 3 átomos de carbono. Incluidas y preferidas para uso en
 30 la práctica de esta invención son la metilol urea y la di-

1 metilol urea.

Los aminoplastos que se derivan de la melamina tienen la fórmula:

5



10

en la que R y Z tienen el mismo significado que se ha indicado arriba.

15

Aminoplastos de melamina preferidos son metilol-melamina, dimetilolmelamina y trimetilolmelamina.

20

Las proporciones relativas de la novolaca, el almidón y el aminoplasto pueden variarse dentro de intervalos relativamente amplios, dependiendo en cierto grado del uso propuesto para la composición de moldeo. En general, se obtienen buenos resultados cuando el compuesto de moldeo contiene 30-80% de novolaca, y preferiblemente 40-75% de novolaca, 15-60% de almidón, y preferiblemente 20-45% de almidón, y 3-20% de aminoplasto, y preferiblemente 5-15% de aminoplasto, siendo cada uno de los porcentajes especificados porcentajes en peso basados en el peso total de la novolaca, almidón y aminoplasto.

25

30

En la práctica preferida de esta invención, la composición de moldeo se formula con cargas así como con diversos aditivos que incluyen lubricantes, plastificantes y similares, según se desee. Para este fin, puede hacerse

1 uso de serrín de madera, fibras de vidrio y preferiblemen-
te fibras de vidrio desmenuzadas, sílice, alúmina, asbesto,
óxido de calcio, etc., como cargas. Los lubricantes inclu-
5 yen sales metálicas de ácidos grasos, tales como estearato
de calcio y similares. Como será apreciado por los exper-
tos en la técnica, tales cargas, lubricantes y aditivos si-
milares son bien conocidos en sí mismos por los expertos
en la técnica.

En la práctica de esta invención, la resina de no-
10 volaca, el almidón y el aminoplasto pueden mezclarse también
con un agente de curado para hacer que la composición re-
sultante sea termoendurecible. El agente de curado preferi-
do es la bien conocida hexametilentetramina, aunque pueden
utilizarse de igual modo numerosos otros agentes de curado
15 si se desea. Los diversos componentes de la composición se
mezclan simplemente juntos en un equipo de mezclado adecua-
do de la clase bien conocida en la técnica, y después de
ello se moldean y curan de acuerdo con técnicas convencio-
nales.

20 La invención se ilustra adicionalmente por los
ejemplos que siguen, los cuales, sin embargo, no deben con-
siderarse como limitantes de ningún modo. Todas las partes
y los porcentajes, a no ser que se indique expresamente
otra cosa, están expresados en peso.

25

EJEMPLO 1

30

Este ejemplo ilustra la práctica de esta inven-
ción utilizando almidón y trimetilolmelamina como aditivos
para una resina de novolaca. A fines de comparación, se tra-
ta del mismo modo una composición a la que no se añade can-

9087

1 -tidad alguna de almidón ni de aminoplasto, y dicho ensayo se presenta como testigo.

Se pesan dos compuestos de moldeo, y se mezclan después para formar una mezcla uniforme, la cual se lamina después en un laminador de dos rodillos a 93,3°C durante dos minutos para producir hojas homogéneas fusibles. Las hojas laminadas se muelen después en un mezclador Waring para dar un polvo fino que se moldea en barras cuyas dimensiones son 3,18 mm x 12,7 mm x 12,5 cm en una prensa de laboratorio a 176,7°C durante 5 minutos.

Las barras resultantes, tanto para la invención como para el experimento testigo, se miden, y los resultados, junto con las composiciones del compuesto de moldeo, se indican a continuación.

15		<u>Invención</u>	<u>Testigo</u>
	Novolaca (Acme Ex3757)	11,5 g	23 g
	Almidón 3005	8,63 g	-
	Trimetilolmelamina	2,87 g	-
	Hexametilentetramina	2,5 g	2,5 g
20	Oxido de calcio	0,5 g	0,5 g
	Estearato de calcio	0,5 g	0,5 g
	Serrín de madera	22,5 g	22,5 g
	Módulo de flexión, kg/cm ²	11,3 x 10 ⁵	11,0 x 10 ⁵
	Resistencia al agua (2 horas, agua hirviente):		
25	Absorción de agua, %	4,61	2,0
	Pérdida de peso, %	0,0	0,0

30 Como puede verse por los datos que anteceden, la cantidad de novolaca empleada en el compuesto de moldeo de

1 - esta invención era la mitad que la de una composición sin almidón y sin aminoplasto, y sin embargo las propiedades físicas de las barras de moldeo resultantes no se ven afectadas de modo significativo.

5

EJEMPLO 2

Utilizando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se repite el experimento testigo, y se compara con el Ensayo A, en el cual la mitad de la cantidad de novolaca del experimento testigo, y con el Ensayo B, en el cual un tercio de la cantidad de la novolaca del experimento testigo, se reemplazan por almidón y trimetilolmelamina.

15

Los compuestos de moldeo y las probetas de ensayo se preparan como se ha descrito en el Ejemplo 1, y las composiciones de los compuestos de moldeo y las propiedades de las probetas de ensayo se indican en la tabla siguiente:

	<u>Testigo</u>	<u>Ensayo A</u>	<u>Ensayo B</u>
Novolaca (Acme Ex3757)	48	24	32
20 Almidón 3005	-	18	12
Trimetilolmelamina	-	6	4
Hexametilentetramina	5	5	5
Oxido de calcio	1	1	1
Estearato de calcio	1	1	1
25 Serrín de madera	45	45	45
Resistencia al agua (2 horas, agua hirviente):			
Absorción de agua, %	1,7	2,9	2,2
30 Pérdida de peso, %	0,0	0,0	0,0

	<u>Testigo</u>	<u>Ensayo A</u>	<u>Ensayo B</u>	
1				
	Inmersión durante 24 horas			
	a 23°C:			
5	Absorción de agua, %	0,54	1,35	0,89
	Pérdida de peso, %	0,0	0,0	0,0
	Propiedades mecánicas (como tal):			
	Módulo de flexión, kg/cm ² x 10 ⁵	0,717	0,773	0,73
10	Resistencia a la flexión, kg/cm ²	857,7	681,9	815,5
	Propiedades mecánicas después de ebullición en agua durante 2 horas:			
15	Módulo de flexión, kg/cm ² x 10 ⁵	0,745	0,654	0,703
	Resistencia a la flexión, kg/cm ²	794,4	913,9	829,5

Así pues, se obtienen resultados semejantes en este experimento.

Como será apreciado por los expertos en la técnica, pueden utilizarse del mismo modo mezclas de los derivados de urea y melamina que anteceden.

EJEMPLO 3

Utilizando el mismo procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 2, se preparan compuestos de moldeo de resina de novolaca, utilizando almidón y trimetilolurea y almidón y dimetilolurea para reemplazar la mitad y un tercio de la resina de novolaca empleada normalmente.

Después del moldeo, se determinaron las propieda

1 -des siguientes:

	Ensayo C	Ensayo D	Ensayo E	Ensayo F	
5	Novolaca (Acme Ex3757)	24	32	24	32
	Almidón 3005	18	12	18	12
	Trimetilolurea	6	4	-	-
	Dimetilolurea	-	-	6	4
	Hexametilentetramina	5	5	5	5
10	Oxido de calcio	1	1	1	1
	Estearato de calcio	1	1	1	1
	Serrín de madera	45	45	45	45
	Resistencia al agua (Inmersión durante 24 horas a 23°C):				
15	Absorción de agua, %	1,88	1,02	1,66	1,22
	Pérdida de peso, %	0,0	0,0	0,0	0,0
	Propiedades mecánicas:				
	Módulo de flexión, kg/cm ² x 10 ⁵	0,773	0,773	0,689	0,745
20	Resistencia a la flexión, kg/cm ²	766,3	864,7	822,5	956,1

EJEMPLO 4

Utilizando el mismo procedimiento que se ha descrito en los ejemplos anteriores, se reemplazan diversas proporciones de una resina de novolaca por una mezcla de almidón y trimetilolmelamina.

La composición de la mezcla de almidón-trimetilolmelamina era 72 g de almidón (calidad CPC 3005), 24 g de trimetilolmelamina y 4 g de estearato de calcio. Se preparan dos mezclas diferentes:

1 I. Esta mezcla se prepara por moldeo de la mezcla en un mezclador de caucho a 121,1°C durante 2 minutos, y molienda posterior de la mezcla resultante para dar un polvo.

5 II. Esta mezcla se prepara por mezclado de los ingredientes en 100 ml de agua durante 15 minutos y secado posterior a vacío de la mezcla a 30°C.

10 Los compuestos de moldeo se preparan mezclando 88 g de serrín de madera con 12 g de una mezcla de resina fenólica compuesta con una de las mezclas I y II. El compuesto de moldeo resultante se moldea en una matriz ASTM D-647 a 176,7°C durante 7 minutos para producir una probeta de ensayo.

15 Las composiciones de los diversos ensayos, así como los experimentos testigo y las propiedades físicas de las probetas de ensayo resultantes, se indican a continuación.

	<u>Testigo</u>	<u>Ensayo G</u>	<u>Ensayo H</u>
20 Serrín de madera	88 g	88 g	88 g
Resina fenólica (compuesta)	12 g	9 g	6 g
Mezcla I	-	3 g	6 g
Resistencia al agua (inmersión durante 24 horas a 23°C):			
25 Absorción de agua, %	9,1	10,2	12,6
Pérdida de peso, %	0,4	0,8	0,6
Propiedades mecánicas:			
Resistencia a la flexión, kg/cm ²	843,6	787,4	759,2
30 Módulo de flexión, kg/cm ² x 10 ⁵	0,738	0,661	0,633

	<u>Ensayo I</u>	<u>Ensayo J</u>	<u>Ensayo K</u>
1			
	Serrín de madera	88 g	88 g
	Resina fenólica (compuesta)	9 g	8 g
	Mezcla II	3 g	4 g
5	Resistencia al agua (inmersión durante 24 horas a 23°C):		
	Absorción de agua, %	10,9	14,7
	Pérdida de peso, %	0,9	1,3
	Propiedades mecánicas:		
10	Resistencia a la flexión, kg/cm ²	783,8	815,5
	Módulo de flexión, kg/cm ² x 10 ⁵	0,717	0,689

EJEMPLO 5

15 Utilizando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se preparan compuestos de moldeo de resina de novolaca, utilizando almidón/metilolmelamina (2,5 moles de formaldehído por mol de melamina) para reemplazar la mitad y un tercio de la resina de novolaca utilizada normalmente.

20 Adicionalmente, se añadió 2% de pigmento, por ejemplo Naranja Irganin RLT ó Amarillo 2G^T, de Ciba-Geigy, para ensayar la pigmentabilidad.

Los compuestos de moldeo y las probetas de ensayo se preparan como se ha descrito en el Ejemplo 1, y las composiciones de los compuestos de moldeo y las probetas de ensayo se indican en la tabla siguiente:

		<u>Ensayo I</u>	<u>Ensayo M</u>
1	Novolaca (Acme EX3757)	24	32
	Almidón 3005	18	12
5	Metilolmelamina	6	4
	Hexametilentetramina	5	5
	Oxido de calcio	1	1
	Estearato de calcio	1	1
	Serrín de madera	45	45
10	Pigmento	Naranja 2 RLT	Amarillo 2 2GLT
	Resistencia al Agua (inmersión durante 24 horas a 23°C):		
	Absorción de agua, %	1,18	0,91
	Pérdida de peso, %	0	0
15	Módulo de flexión, kg/cm ² x 10 ⁵	0,801	0,703
	Resistencia a la flexión, kg/cm ²	703,0	892,8

La moldeabilidad de los compuestos se ensayó conforme al ensayo del molde de copa ASTM D-731. Ambos compuestos se moldearon para dar una copa de superficie suave y uniforme. Adicionalmente, los compuestos tenían una pigmentabilidad excelente, y las copas moldeadas exhibieron un color brillante y atractivo, naranja o amarillo.

EJEMPLO 6

Utilizando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se preparan compuestos de moldeo de resina de novolaca, utilizando almidón/metilolmelamina (2,5 moles de formaldehído por mol de melamina) para reemplazar la mitad de la resina de novolaca, y se utilizaron diversas cargas,

1 -tales como fibras de amianto, celulosa de madera, y dióxido de titanio, en lugar de serrín de madera.

Los compuestos de moldeo y las probetas de ensayo se preparan como se ha descrito en el Ejemplo 1, y las composiciones de los compuestos de moldeo y las probetas de ensayo se indican en la tabla siguiente.

	<u>Ensayo N</u>	<u>Ensayo O</u>	<u>Ensayo P</u>	
	Novolaca	24	24	24
10	Almidón 3005	18	18	18
	Metilolmelamina	6	6	6
	Oxido de calcio	1	1	1
	Estearato de calcio	1	1	1
	Hexametilentetramina	5	5	5
15	Fibras de amianto ^{a)}	45	-	-
	Celulosa de madera ^{b)}	-	45	-
	Dióxido de titanio ^{c)}	-	-	45
	Resistencia al agua (inmersión durante 24 horas a 23°C):			
20	Absorción de agua, %	0,13	1,19	0,18
	Pérdida de peso, %	0	0,1	0
	Módulo de flexión, kg/cm ² x 10 ⁵	1,195	0,830	0,794
	Resistencia a la flexión, kg/cm ²	810,6	794,4	632,0
25	Moldeabilidad: Molde de copa ASTM D-731	Buena	Buena	Buena

EJEMPLO 7

Utilizando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se preparan compuestos de moldeo de resina de novolaca, utilizando almidón Mogul (que contiene 5,4% de pro-

1 -teínas) ó Amidex B 411 (almidón tratado con ácido y gelatinizado).

Los compuestos de moldeo y las probetas de ensayo se preparan como en el Ejemplo 1, y las composiciones de los compuestos de moldeo y las probetas de ensayo se indican en la tabla siguiente.

	<u>Ensayo Q</u>	<u>Ensayo R</u>
Novolaca (Acme EX3757)	24	24
10 Almidón Mogul	18	-
Amidex B 411	-	18
Trimetilolmelamina	6	6
Hexametilentetramina	5	5
Oxido de calcio	1	1
15 Estearato de calcio	1	1
Serrín de madera	45	45
Resistencia al agua (24 horas, 23 ± 1°C):		
Absorción de agua, %	0,96	1,46
20 Pérdida de peso, %	0	0,17
Módulo de flexión, kg/cm ² x 10 ⁵	0,794	0,794
Resistencia a la flexión, kg/cm ²	697,2	-

25

30

9087

1

5

REIVINDICACIONES

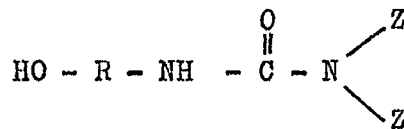
10

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:

15

1ª.- Un método de fabricar un producto conformado de resina termoendurecida, cuyo método comprende las operaciones de: (1) formar una composición de moldeo, mezclando entre sí (a) una resina de novolaca fenol-formaldehído; (b) un almidón; (c) un aminoplasto compatible con el almidón, seleccionado de entre derivados de urea de la fórmula:

20

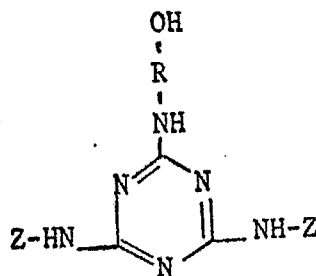


25

y derivados de melamina de la fórmula:

30

11098



1 donde R es un grupo alcoholilideno C_1 a C_3 y Z es hidrógeno
o alcoholol C_1 a C_3 ; y (d) un agente de curado; (2) con-
formar la composición de moldeo; y (3) hacer que los com-
5 ponentes de la composición de moldeo reaccionen entre sí
para dar un producto conformado de resina termoendurecida
curada.

2ª.- Un método como se ha definido en la reivin-
dicación 1ª, en el que la composición de moldeo contiene
10 30-80% en peso de la novolaca, 15-60% en peso del almidón
y 3-20% en peso de aminoplasto, basados en el total de (a),
(b) y (c).

3ª.- Un método como se ha definido en la reivin-
dicación 1ª o en la reivindicación 2ª, en el que se inclu-
ye también una carga.

15 4ª.- Un método como se ha definido en una cual-
quiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que se inclu-
ye también un lubricante.

5ª.- Un método como se ha definido en una cual-
quiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que el agen-
20 te de curado es hexametilentetramina.

6ª.- Un método como se ha definido en una cual-
quiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que el amino-
plasto se selecciona de entre el grupo constituido por me-
25 tilolurea, dimetilolurea, trimetilolurea, dimetilolmelami-
na, trimetilolmelamina y mezclas de las mismas.

7ª.- Un método de fabricar un producto conforma-
do de resina termoendurecida .

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
tecede y con los fines que se han especificado.

1

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

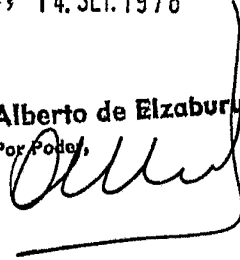
5

Madrid, 14. SET. 1978

P.A.

Alberto de Elizaburu

Por Poder,



10

15

20

25

30

12098

JGA

