

223289



P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA MASA DE PRENSADO AMINOPLASTICA QUE CONTIENE UN CATALIZADOR DE ENDURECIMIENTO LATENTE", a favor de CIBA Société Anonyme, de nacionalidad suiza, domiciliada en BASILEA, (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una masa de prensado aminoplástica que contiene un catalizador de endurecimiento latente.

- Las masas de prensado a base de aminoplastos, termoendurecibles, por regla general son preparadas como sigue:
5. La solución resinosa de aminoplastos es amasada con el medio de carga, por ejemplo celulosa, el material amasado es secado en una corriente de aire caliente y seguidamente desmenuzado en apropiados agregados trituradores. En este polvo de
10. resina que contiene el medio de carga, son introducidos, ba-



223289

jo trituración en molinos de bolas, colorantes, pigmentos de recubrimiento, el lubricante, así como el catalizador de endurecimiento. El polvo de prensado, así preparado, es prensado, ya sea como tal, ya sea previamente condensado según procedimientos conocidos.

5.

Para la preparación de tales masas de prensado ya han sido utilizados catalizadores de endurecimiento latentes, es decir sustancias neutras, ligeramente básicas, o débilmente ácidas, que son aptas para formar o disociar ácido en caliente, por ejemplo bajo las condiciones del prensado, y

10.

para acelerar, a consecuencia de ello, el endurecimiento de la resina. Tales sustancias deben ser suficientemente estables bajo las condiciones de almacenamiento y, prácticamente, no disociar ningún ácido que pudiera conducir a un endurecimiento prematuro y a un perjuicio de la aptitud de flujo de

15.

la masa de prensado. No obstante, la mayoría de los catalizadores de endurecimiento latentes usuales hasta el presente, no pueden satisfacer totalmente las exigencias de, por una parte, desarrollar acidez suficiente bajo las condiciones de prensado y, por la otra, de no disminuir, o hacerlo sólo en grado no esencial, la aptitud de flujo de las masas de prensado durante el almacenamiento.

20.

Objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de una masa de aminoplastos para el prensado, que contiene un catalizador de endurecimiento latente, particularmente de una masa de prensado a base de productos de condensación endurecibles de formaldehído con urea, tio-urea, diciandiamida, aminotriazinas, como melamina, benzoguanamina, acetoguanamina, tioammelina o aminotriazinas similares, o con mezclas de tales materias; el procedimiento

25.

30.

223289



5. se caracteriza porque se utiliza como catalizador de endurecimiento latente un poliéster de un ácido bencenmonosulfónico substituído en el núcleo bencénico por un radical hidrocarburo, particularmente alifático, y de un alcohol alifático polivalente, y porque se adiciona este catalizador, en cualquier momento antes del secado, mezclándolo con la resina húmeda.

10. Como ácidos bencensulfónicos substituídos, cuyos poliésteres son utilizables dentro del alcance de la presente invención, entran en cuenta, ante todo los ácidos toluensulfónicos, particularmente los ácidos p- y o-toluensulfónico o sus mezclas. Pero también se puede utilizar otros ácidos alcool-, cicloalcool- o aralcool-bencensulfónicos, o sus mezclas, como los ácidos xilensulfónicos, ácidos propil-, isopropil-, butil-, ciclohexil-, bencil-bencensulfónicos.

15. Como alcoholes alifáticos polivalentes, esterificados con tales ácidos bencensulfónicos substituídos, entran en consideración particularmente alcoholes divalentes, pero asimismo de valencia más elevada, como glicol, glicerina o
20. butandiol-(1,4). Además resultan también apropiados los alcoholes alifáticos polivalentes, particularmente los divalentes, cuyas cadenas de carbono pueden estar interrumpidas por -O-, o $\begin{matrix} -N- \\ | \\ \text{acilo} \end{matrix}$, por ejemplo dietilenglicol o poliglicoles,
25. dietanolaminas N-aciladas, y otras dialcanolaminas N-aciladas.

30. La esterificación de los alcoholes polivalentes con los ácidos sulfónicos, se logra de modo sencillo mediante los respectivos sulfocloruros y lejía de sosa, según la así llamada reacción de Schotten-Baumann. Para la esterificación se puede utilizar, asimismo, dialcanolaminas no aciladas, si

223289



el sulfocloruro es empleado en una cantidad suficiente para la simultánea acilación de los grupos -NH-.

Los catalizadores son utilizados en cantidades de 0.1 al 5%, de preferencia de 1-2%, referidas al peso de la masa de prensado terminada y seca.

5.

Para la preparación de las masas de prensado según el presente procedimiento, es importante que el catalizador de endurecimiento latente no sea mezclado del modo usual

10.

hasta el presente, por molido, en la fase pulverulenta sólida y secada que contiene material de carga, sino en la resina húmeda en cualquier momento antes del secado, por ejemplo al amasar la solución resinosa con la celulosa. El catalizador de endurecimiento, dispersado de este modo en la resina,

15.

en efecto, se ha mostrado como esencialmente más eficaz que el catalizador introducido moliendo en la misma concentración. El material amasado obtenido puede ser secado, sin aplicación de presión disminuída, incluso durante un tiempo prolongado, a temperaturas de alrededor de 100° C, sin que

20.

se haya de temer ninguna descomposición esencial de los catalizadores recomendados y un endurecimiento prematuro con ello relacionado, y por lo tanto ninguna pérdida en la aptitud de flujo. Una medida de esta naturaleza probablemente no resulta posible con los catalizadores de endurecimiento latentes usuales hasta el presente, debido a la insuficiente estabilidad.

25.

Juntamente con el catalizador de endurecimiento se puede amasar simultáneamente con la resina húmeda materias de carga, como celulosa, linternas de algodón, recortes textiles, harina de madera, amianto, y otras materias de carga orgánicas o inorgánicas conocidas, además lubricantes, colorantes,

30.



223289

pigmentos y/u otros medios modificadores conocidos. De esta manera es posible obtener, mediante secado del material, amasado y desmenuzado a tamaño de grano apropiado, de manera sencilla, masas de prensado granuladas, acabadas.

5. Las masas de prensado, preparadas con arreglo a la invención, presentan una velocidad de endurecimiento esencialmente mayor, con simultánea mejor estabilidad de almacenamiento, que aquellas que están catalizadas según los procedimientos usuales hasta el presente, así como excelente aptitud de flujo, incluso si son secadas hasta casi la completa eliminación del agua libre. Con algunos de los catalizadores de endurecimiento utilizables, por ejemplo con 1,4-di-p-toluen-sulfonoxi-n-butano y 2,2'-di-p-toluensulfonoxi-dietiléter, se ha hecho la observación de que son aptos para aclarar esencialmente el color natural de la masa de prensado no teñida.
- 10.
- 15.

- A continuación se dilucida la invención mediante unos ejemplos. En ellos las partes significan partes en peso, las indicaciones de tantos por ciento y por mil significan tantos por ciento en peso o tantos por mil en peso, respectivamente.
- 20.

E J E M P L O 1.

- 1400 partes de un condensado de formaldehido y melamina, preparado bajo condiciones débilmente alcalinas, que contiene 2 moles de formaldehido (solución al 30%) por mol de melamina, son amasadas a 50°C con 400 partes de celulosa de haya (100%), 15 partes de 2,2'-di-p-toluensulfonoxi-dietiléter y 4 partes de estearato de cinc. Después del secado a 90°C, la masa es previamente desmenuzada y molida en el molino de bolas con los colorantes y pigmentos de recubri-
- 25.
- 30.

223289



miento deseados.

Resulta una masa de prensado de fácil flujo, rápido endurecimiento y de buena solidez al almacenamiento. Las piezas prensadas producidas a base de la misma, presentan un buen brillo y excelente solidez al agua fría e hirviente, así como a soluciones alcalinas y ácidas en ebullición. La velocidad de endurecimiento fué determinada prensando a 150°C probetas de 4 x 10 x 120 mm, y midiendo en ellas la resistencia a la flexión por choque, la resistencia a la flexión, y la absorción de agua (10 minutos en agua en ebullición) en dependencia del tiempo de prensado. La posibilidad de teñido de platillos prensados igualmente a 150°C, es determinada mediante cocción durante 10 minutos en una solución acuosa que contiene 0.25% de Kitonlichtrot BLE y 0.8% de H₂SO₄.

15.

Tiempo de moldeo a 150 minutos	Resistencia a la flexión kg/mm ²	Resistencia a la flexión por choque kg/cm	Absorción de agua 10 minutos a 100°C %	Posibilidad de teñido
1	9.9	4.8	0.23	moderada
2	9.9	4.4	0.15	apenas
3	8.9	5.2	0.16	ninguna

20. Con el ensayo de almacenamiento a 60°C, la prueba no alteró sensiblemente su aptitud de flujo.

25. El 2,2'-di-p-toluensulfonoxi-diéster utilizado en este ejemplo es preparado del modo siguiente: En un matraz de tres golletes equipado de agitador, termómetro y embudo de goteo, se agita bien 190 partes de sulfocloruro de p-tolueno y 70 partes de dietilenglicol. Bajo buen enfriamiento exterior se hace afluir 137.5 partes en volumen de lejía de sosa acuosa al 25% de modo que la temperatura quede entre 0° y 5°C. Cuando haya afluído toda la lejía, se sigue agitando durante

223289



3 horas, seguidamente se diluye con 500 partes en volumen de agua, se filtra por aspiración el precipitado y se lava con 500 partes en volumen de agua. El producto reaccional, bien secado por aspiración, es recristalizado de 500 partes en volumen de alcohol metílico, eventualmente con adición de algo de carbón animal, y secado a 60°C.

Con el mismo éxito puede ser utilizado un catalizador que es preparado de modo análogo a base de una mezcla técnica de cloruros de los ácidos p- y o-toluensulfónicos.

Se obtiene resultados similares si en el ejemplo anterior, en vez de 15 partes de 2,2'-p-toluensulfonoxi-dietiléter, se utiliza 20 partes de 1,6-di-p-toluensulfonoxi-n-hexano o 26 partes de 1,10-di-p-toluensulfonoxi-n-decano.

E J E M P L O 2.

1600 partes de un condensado de formaldehído y urea preparado de modo conocido, el cual contiene 1,5 moles de formaldehído (solución al 37%) por mol de urea, es amasado con 425 partes de copos de alfa-celulosa (100%) y 15.3 partes de 1,4-di-p-toluensulfonoxi-n-butano. Este material amasado es secado en una corriente de aire caliente hasta que su contenido en agua libre sea menor que 1%. El producto es pre-desmenuzado y molido en un molino de bolas con lubricante y los deseados colorantes y pigmentos de recubrimiento.

Resulta una masa de prensado de flujo fácil, que endurece rápidamente, con excelente estabilidad en almacenamiento. Las piezas de prensado, producidas a base de la misma, presentan hermoso brillo y buena resistencia al agua en ebullición y fría. Se determina, como en el ejemplo anterior, la velocidad de endurecimiento y la estabilidad al almacenamiento. La posibilidad de teñido de platinillos prensados a 150°C

223289



es verificada por cocción durante 10 minutos en una solución de 0.25% de Kitionlichtrot BLE en agua.

Tiempo de moldeo a 150° minutos	Resistencia a la flexión kg/mm ²	Resistencia a la flexión por choque kg/cm	Absorción de agua 10 minutos a 100°C %	Posibilidad de teñido
1	11.3	6.6	1.7	muy débil
5. 2	10.0	6.5	1.05	ninguna
3	11.8	7.0	0.95	ninguna

10. Para verificar la estabilidad al almacenamiento, se expone una muestra del polvo de prensado a una temperatura de 60°C durante 24 horas en un recipiente cerrado. No se produce ningún empeoramiento de la aptitud de flujo. Como enseña la experiencia, una masa de prensado de esta naturaleza, que resiste esta prueba, puede ser almacenada durante a lo menos un año, a temperatura ambiente, sin que se presente una pérdida sensible en aptitud de flujo ni un empeoramiento de la posibilidad de prensado.

15.

20. El 1,4-di-p-toluensulfonoxi-n-butano es obtenido de modo análogo al 2,2'-di-p-toluensulfonoxi-dietiléter descrito en el ejemplo 1, por transposición de 190 partes de sulfocloruro de p-tolueno con 160 partes de butanodiol-(1,4) y 137.5 partes en volumen de lejía de sosa acuosa al 25%.

25. En lugar de 15.3 partes de 1,4-di-p-toluensulfonoxi-n-butano, se puede utilizar en el ejemplo anterior, con el mismo éxito, 16 partes de 1,2-di-p-toluensulfonoxi-etano, 15 partes de 1,3-di-p-toluensulfonoxi-propanol-(2), o 24 partes de di-p-toluensulfonato de trietilenglicol.

E J E M P L O 3.

Como en el ejemplo 2, son amasadas 1600 partes de solución resinosa con 425 partes de copos de alfa-celulosa

223289



5. (100%), y 15.3 partes de 1,4-di-p-toluensulfonoxi-n-butano, si bien aun con 6.3 partes de estearato de cinc y 12.3 partes de litopón. El material amasado es secado a 100°C. y desmenuzado en un molino apropiado, a un tamaño de grano de aproximadamente 0.1-1 mm de diámetro. Resulta una masa de prensado granulada, con un peso a granel de 750 g/cm³, la cual presenta buenas propiedades similares a la del ejemplo 2.

10. En lugar de 15.3 partes de di-p-toluensulfonoxi-n-butano, en el ejemplo anterior se puede utilizar con el mismo éxito 32 partes de 2,2'-N-p-toluensulfonil-(2,2'-di-p-toluensulfonoxi-dietilamina), 35 partes de di-p-toluensulfonato de polietilenglicol (a cuyo efecto el polietilenglicol presenta un peso molecular medio de 600), o 30 partes de N-benzoil-(2,2'-di-p-toluensulfonoxi-dietilamina).

15. La invención, en su esencialidad puede desarrollarse en otras formas de realización que difieran en detalle de las indicadas a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, llevarse a la práctica con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.

223289



N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza nº 8367 del 22 de Julio de 1954.

1. Procedimiento para la preparación de una masa de prensado aminoplástica que contiene un catalizador de endurecimiento latente, particularmente de una masa de prensado a base de productos de condensación endurecibles de formaldehído con urea, tiourea, diciandiamida, aminotriazinas como melamina, benzoguanamina, acetoguanamina, tioammelina, o aminotriazinas similares, o con mezclas de tales materias, c a r a c t e r i z a d o porque se incopora a la masa un catalizador de endurecimiento latente, consistente en un poliéster de un ácido bencenomonosulfónico substituído en el núcleo bencénico por un radical hidrocarburo, particularmente alifático, y de un alcohol alifático polivalente, adicionando este catalizador a la resina húmeda en cualquier momento antes del secado.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador de endurecimiento latente es un diéster de un ácido toluensulfónico.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el catalizador de endurecimiento es mezclado con la resina húmeda, juntamente con cargas y/o agentes modificadores.
4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3,

223289



caracterizado porque el catalizador de endurecimiento es adicionado en una cantidad de 0.1-5%, de preferencia de 1-2%, referida al peso de la masa de prensado seca y acabada.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el catalizador de endurecimiento es un 1,4-ditoluensulfonoxi-n-butano.

6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el catalizador de endurecimiento es un 2,2'-ditoluensulfonoxi-dietiléter.

10. 7. Procedimiento para la preparación de una masa de prensado aminoplástica que contiene un catalizador de endurecimiento latente.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de once hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Barcelona, para Madrid, a 21 de Julio de 1955.

CIBA Sociéte Anonyme

JAIME ISERN

P. P.

tr: jpt
o/mp.