

456749  
PATENTE DE INVENCION

Ref: 3003

C08G

## Memoria Descriptiva

sobre:

PERFECCIONAMIENTOS EN EL ENDURECIMIENTO DE AMINOPLASTOS

*Solicitante:* CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AKTIENGESELLSCHAFT.,  
entidad alemana, residente en Hanauer Landstrasse  
526, 6000 Frankfurt a.M.-Fechenheim, República  
Federal Alemana.

La invención se refiere al empleo de las sales del ácido maleinamídico o del ácido fumaramídico como endurecedores para los aminoplastos.

Los aminoplastos son unos productos de poli-condensación que se pueden obtener por reacción de

un compuesto carbonílico con un componente que contenga grupos amino, imino o amida (véase Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 7 (1974) pág. 403-424). Los aminoplastos industrialmente más importantes se obtienen por condensación de formaldehído con úrea o bien melamina. En su obtención, la condensación se realiza solo hasta el punto en que los productos de reacción aún son solubles y fundibles. Cuando se ha alcanzado este punto, se interrumpe la condensación, lo que se puede realizar, por ejemplo, por enfriamiento y ajuste de un pH débilmente alcalino.

Los productos no totalmente condensados (precondensados de aminoplastos), así obtenidos, se emplean en forma de sus soluciones acuosas, especialmente como resinas de impregnación para la industria de los materiales prensados en capas y para el ennoblecimiento de las superficies de las placas de virutas, así como para la obtención de masas de prensado.

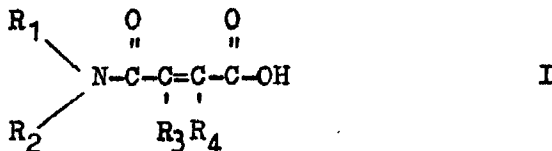
Con las soluciones de las resinas de impregnación de aminoplastos se impregnan papeles o tejidos que se han de emplear para la fabricación de placas de material prensado en capas, así como para el recubrimiento de materiales de madera, principalmente placas de virutas de madera y placas de fibras de madera (véase Ullmann loc. cit. páginas 417-418).

Para la obtención de las masas de prensado, se mezcla el aminoplasto, no totalmente terminado de condensar con materiales de carga, tales como, por ejemplo, celulosa o serrín de madera. A partir de las masas de prensado, se preparan, por prensado, piezas prensadas industriales, tales como carcasas, botones de accionamiento, interruptores eléctricos y otros.

Al emplear los aminoplastos por los usuarios, se presenta en el endurecimiento una reticulación continuada del condensado que, mediante reducidos aditivos de los llamados endurecedores, se acelera bajo calor y suministra productos no fundibles, estables a los disolventes. Como endurecedores se emplean compuestos de reacción ácida o disociadores de ácidos, tales como, por ejemplo, sales amónicas o amínicas, tales como por ejemplo, cloruro amónico, rodanuro amónico o hidrocloreuro etanolamínico.

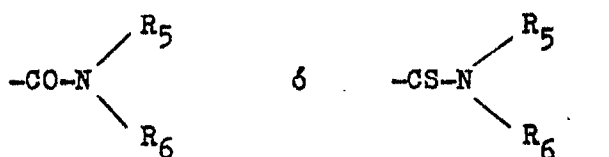
Los endurecedores, hasta ahora conocidos, muestran una serie de desventajas, así, por ejemplo, las soluciones de resinas catalizadas con los endurecedores conocidos tienen unos tiempos de procesamiento muy cortos, por lo que se perjudica considerablemente la elaboración. En los materiales prensados para uso eléctrico y las masas de prensado, el empleo de endurecedores conocidos conduce frecuentemente a una disminución de las propiedades eléctricas. Algunos endurecedores producen una disminución de la resistencia al agua, o atacan por ejemplo, por disociación de haluro de hidrógeno, los moldes de elaboración o prensas, lo que naturalmente es indeseable.

Se ha descubierto ahora que el ácido maleinamídico o bien fumaramídico y sus sales de la fórmula I, indicada a continuación, son excelentemente adecuados como endurecedores para aminoplastos. La invención se refiere por lo tanto al empleo del ácido maleinamídico o bien fumaramídico de fórmula general I

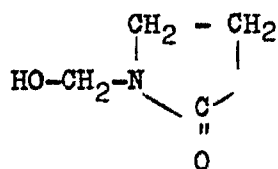
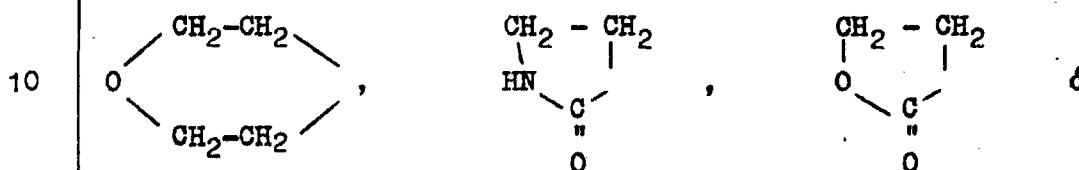


donde R<sub>1</sub> significa hidrógeno; alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, que también puede estar sustituido por hidroxilo, fenoxi o alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono; fenilo o naftilo, que también puede estar sustituido por uno o dos átomos de fluor, cloro o bromo y/o por grupos hidroxilo; o el resto

5

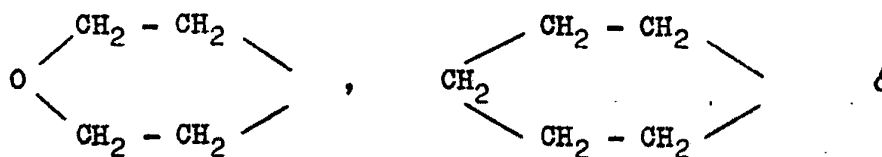


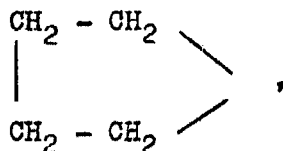
R<sub>2</sub> significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono ó R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> juntos representan



R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> significan hidrógeno o metilo, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> significan hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono, fenilo, ó R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> juntos significan

15





y a sus sales como endurecedores para aminoplastos.

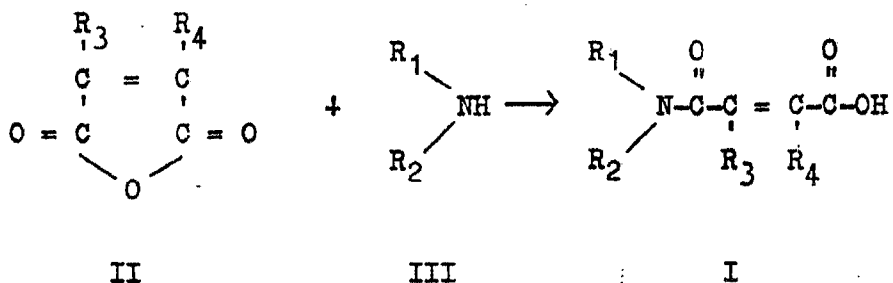
Los compuestos de fórmula general I se agregan normalmente al precondensado de aminoplasto en cantidades de 0,01 a 10 % en peso, preferentemente 0,1 a 1 % en peso.

Las sales del compuesto de fórmula general I pueden contener, como catión, un metal alcalino o alcalino-térreo, tal como litio, sodio, potasio, magnesio, calcio o amonio. Además, el catión de la sal se puede derivar de una amina orgánica, tal como por ejemplo, de una alquilamina, con 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, metilamina o isobutilamina, dialquilamina, con 2 a 8 átomos de carbono, por ejemplo, dimetilamina o di-isopropilamina, trialquilamina, con 3 a 12 átomos de carbono, por ejemplo, tri-metilamina o tri-n-butilamina, además, de anilina, morfolina, piperidina, pirrolidina, dietanolamina o trietanolamina. Se da preferencia a las sales solubles en agua.

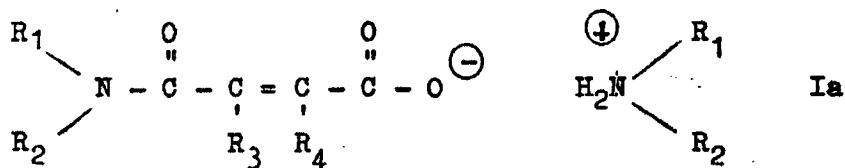
En los compuestos de fórmula general I es posible una isomería cis-trans. Los compuestos cis representan derivados del ácido maléico, los compuestos trans derivados del ácido fumárico. Para la aplicación según la presente invención como endurecedores para aminoplastos, la isomería cis-trans no tiene prácticamente importancia alguna. En la obtención o aplicación de los compuestos de fórmula I se pueden presentar por lo tanto transposiciones cis-trans.

Los compuestos de fórmula general I se pueden obtener fácilmente según procedimientos conocidos. En la forma más

sencilla, se hace reaccionar un anhídrido cíclico de fórmula II con una amina o amida de fórmula III



En esta reacción, el ácido amídico I resultante forma, en la mayoría de los casos, con una amina III en exceso, la correspondiente sal amínica Ia

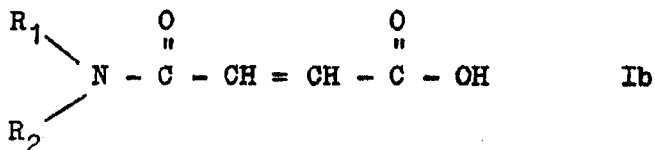


El ácido amídico libre se puede obtener de la sal Ia que, primeramente, se forma en la forma usual por acidificación de la solución acuosa. De los ácidos libres se pueden obtener fácilmente las demás sales por reunión con soluciones de hidróxidos alcalinos o alcalino-térreos, amoníaco o aminas orgánicas.

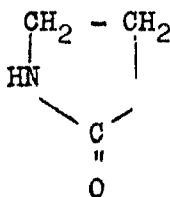
Para  $R_3 = R_4 = H$ , el anhídrido II cíclico representa el anhídrido del ácido maléico. La reacción de anhídrido de ácido maléico con amoníaco se describe en Liebig's Annalen der Chemie 259 (1890), 138 - 139; con anilina, en Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 20 3214 y, con distintas úreas, en Journ. org. Chem. 25 (1960), pág. 58 - 59. Según estos procedimientos conocidos se pueden hacer reaccionar también otras aminas y úreas

o bien tioureas de fórmula  $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} > NH$  con anhídrido de ácido maléico. En lugar del ácido maléico se puede emplear también anhídrido de ácido pirocincónico ( $R_3=R_4=CH_3$ ) ó anhídrido de ácido citracónico ( $R_3=CH_3$   $R_4=H$ ). El producto final que se forma en el caso del anhídrido del ácido citracónico de fórmula I representa una mezcla. En esta mezcla están contenidos compuestos con  $R_3 = CH_3$  y  $R_4 = H$  y con  $R_3 = H$  y  $R_4 = CH_3$ . Esto, sin embargo, no tiene importancia para el empleo como endurecedor, así como tampoco una posible transposición a la forma trans.

Normalmente se emplean, dentro del margen de la presente invención, aquellos compuestos de fórmula I que se pueden obtener a partir de anhídrido de ácido maléico y en los cuales, por lo tanto, en la fórmula general I  $R_3 = R_4 = H$ . Preferentemente se emplean los compuestos de fórmula general Ib



donde  $R_1$  significa hidrógeno, alquilo con 1 à 4 átomos de carbono o fenilo,  $R_2$  significa hidrógeno ó  $R_1$  y  $R_2$  juntos significan

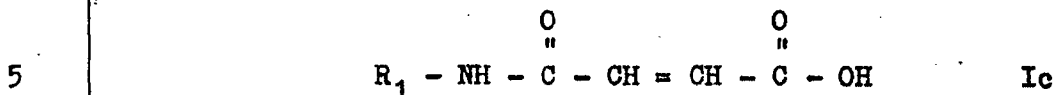


y sus sales hidrosolubles.

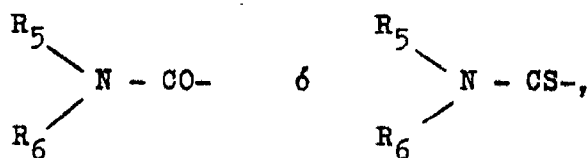
Compuestos especialmente ventajosos de fórmula gene-

ral Ib son los compuestos nº 1 y 7 de la tabla dada a continuación.

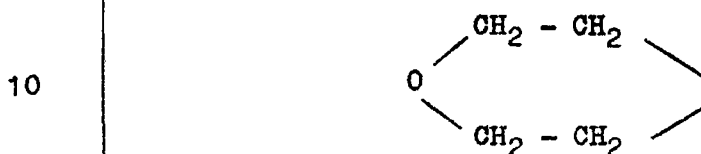
Otro subgrupo preferente de compuestos de fórmula general I corresponde a la fórmula general Ic



donde R<sub>1</sub> significa



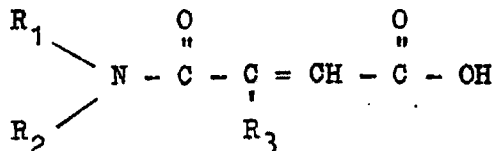
R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> significan hidrógeno, metilo o etilo ó R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> juntos significan

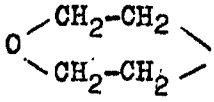
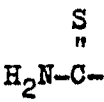
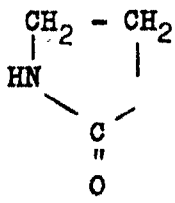
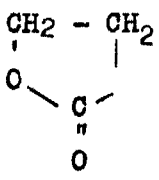
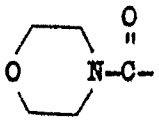
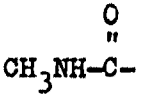


y sus sales hidrosolubles.

Compuestos especialmente ventajosos de fórmula general Ic son los compuestos nº 6, 9, 11 y 21 de la tabla dada a continuación.

15 La tabla contiene ejemplos de compuestos que se pueden emplear como endurecedores según la presente invención:



Nº	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	p.f. en °C.	Sales
1	H	H	H	190° (Z)	1,2,3,7
2	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	H	H		1,2,3,12
3			H	aceite	1,2,3,13
4	H	H	CH <sub>3</sub>	139°	1,3,8,14,15
5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H		1,3,10,15
6		H	H	> 250°	1,3,4,5,10
7			H	164°	1,2,3,4,7,8
8			H	aceite	1,2,3,5,7,8,9
9		H	H	40°	1,2,3,4,5,6,7,11
10		H	H	186°	1,2,3,4,5,7,10



En la columna 5ª de la tabla anterior se indica el punto de fusión del ácido amídico. Z significa descomposición. Al faltar indicaciones del punto de fusión solo se obtienen soluciones acuosas del ácido amídico. En la última columna de la tabla anterior se mencionan sales adecuadas, significando

5

- 1) sal sódica
- 2) sal potásica
- 3) sal amónica
- 4) sal de magnesio
- 5) sal de calcio
- 6) sal de bario
- 7) sal de morfolina
- 8) sal de piperidina
- 9) sal de n-butilamonio
- 10) sal trietilamónica
- 11) sal diisopropilamónica
- 12) sal dietanolamónica
- 13) sal pirrolidínica
- 14) sal anilínica
- 15) sal piridínica
- 16) sal dihidroxi-etilamónica

10

15

20

Los endurecedores, a emplear según la presente invención, muestran una latencia excelente, es decir, después de la adición del endurecedor al precondensado de aminoplasto, su tiempo de elaboración, a temperatura ambiente, se reduce solo en forma muy reducida en comparación con un precondensado de aminoplasto no mezclado con endurecedor; es decir, el tiempo de procesabilidad se acorta solo muy reducidamente; en la elaboración del precondensado mezclado con endurecedor a

25

30

temperatura más elevada se logra, sin embargo, con un tiempo de elaboración considerablemente más corto, un buen endurecimiento con superficie cerrada impecable. No se presentan daños en las herramientas de elaboración, prensas, etc. ni formaciones de grietas por sobre-endurecimiento.

Los endurecedores, a emplear según la presente invención, se incorporan en muchos casos en la resina durante el endurecimiento, con lo que se logra una mejor resistencia al agua de la resina terminada como cuando el endurecedor no participa en la reacción de reticulación. Los endurecedores que contienen un resto morfolino, un resto úrea o el resto de una úrea cíclica pueden actuar, además, al ser agregados en mayores cantidades, en forma elastificante.

Los endurecedores, a emplear según la presente invención, se pueden agregar al precondensado en sustancia o en forma de una solución adecuada. Como disolventes se pueden emplear, por ejemplo, agua o disolventes orgánicos miscibles con agua, tales como, por ejemplo, alcoholes con 1 a 3 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, metanol o isopropanol, cetonas con 3 a 5 átomos de carbono, tales como por ejemplo, acetona, metil-etil-cetona, además, dimetilformamida, dioxano, tetrahidrofurano, sulfóxido dimetílico y similares. La obtención y ulterior elaboración del precondensado se efectúa en forma en si conocida.

En los ejemplos dados a continuación las indicaciones de porcentos son % en peso, las partes son partes en peso. Las temperaturas se indican en grados centígrados.

#### Ejemplo 1

940 kg de formaldehído (solución acuosa al 39 %), 770 kg de melamina, 45 kg de amidosulfonato sódico, 143 kg de me



- 6 papeles fenolizados
- 2 papeles separadores
- 1 chapa de prensado
- 1 almohadón de amianto, 3 mm
- 1 chapa de transporte

5

Fuerza de presión: 100 kp/cm<sup>2</sup>

Temperatura al prensar: 140°C

Tiempo de prensado: 5 minutos

Tiempo de enfriamiento: 6 minutos

10

El material de capas obtenido tenía, según el ensayo de Kiton, un grado de endurecimiento de 2.

Las demás propiedades de la superficie correspondían a las exigencias según DIN 16926.

El ensayo de Kiton se efectúa de la manera siguiente:

15

Bajo un cristal de reloj de 3 cm de diámetro se deja actuar durante 2 horas un milímetro de la solución siguiente:

1 litro de agua

20 cc de ácido sulfúrico concentrado

20 cc de una solución acuosa al 2 % de "Kitonechtrot 2 BL

20

(C.I. Acid Red 45)

sobre la superficie a comprobar. Después se compara el grado de coloreamiento con una escala de seis grados donde

grado 1 representa: ningún coloreamiento

grado 6 un coloreamiento muy fuerte. El grado 1 se adjudica

25

a un endurecimiento óptimo y el grado 6 a un endurecimiento insuficiente.

En lugar de la sal potásica del ácido etilenureidomaléico se pueden emplear, con similar éxito, también la sal sódica, amónica, cálcica, morfolinica, piperidínica ó n-butilamónica del ácido etilenureido-maléico o la sal sódica o potásica del

30



Tiempo de prensado: 5 minutos

Tiempo de enfriamiento: 6 minutos

5 El material en capas obtenido mostraba, según el ensayo de Kiton, un grado de endurecimiento 2. Las demás propiedades de la superficie correspondían a las exigencias de DIN 7735.

10 La duración de la solución de resina sin endurecedor fué de 6 días. Con aditivo endurecedor de 5 días. Con la misma cantidad de hidrocloreuro de etanolamina se midió una duración de la solución de resina de solamente 12 horas.

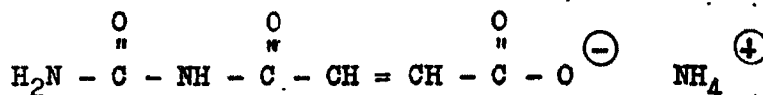
Al emplear las sales sódica, potásica, amónica o morfina del ácido maleinamídico se obtienen resultados similarmente buenos.

Ejemplo 4

15 La solución de resina se elaboró bajo las mismas condiciones como indicado en el ejemplo 3, pero sin embargo sin la adición de la sal potásica del ácido etilenureido-maleico. Ahora se precisó un tiempo de prensado de 10 minutos para lograr el mismo grado de dureza del material en capas.

20 Ejemplo 5

305 g de formaldehído (solución acuosa al 39 %), 200 g de melamina, 9,5 g de sorbita al 70 %, 16 g de una mezcla de orto- y para-toluenosulfonamida, 16 g de azúcar, 102 g de agua, 2 cc de hidróxido sódico 2-n se condensan a 90 - 95°C, bajo control continuo del pH a 8,5 - 9,0, hasta una diluibilidad en agua de 1 : 1,5. A la solución enfriada se le agregan 2,0 g de sal amónica del ácido N-carbamoil-maleinamídico de fórmula



En esta solución se impregna un papel de decoración de 80 g/m<sup>2</sup> de peso hasta una proporción en resina de un 59-61 % y una humedad residual de 5 - 6 % y se seca. Este papel se colocó sobre el lado superior e inferior de una placa de virutas de madera con un peso específico de 700 kg/m<sup>3</sup> y se prensó entre chapas de latón cromadas en una prensa de varios pisos.

Tiempo de prensado: 6 minutos

Fuerza de presión : 20 kp/cm<sup>2</sup>

Temperatura de prensado: 140°C

Tiempo de enfriamiento : 5 minutos

La placa desmoldeada tenía una superficie cerrada, de alto brillo. El endurecimiento correspondía al grado 2, según el ensayo de Kiton.

En la comprobación de la propensidad a agrietamientos según el borrador DIN 68765 ó DIN 53799, cifra 4.7.2 no se apreciaron grietas en la superficie después de almacenar la placa durante 17 horas a 70°C.

La duración de la solución de resina con endurecedor ascendió a 8 días, sin la adición de endurecedor se apreció una duración de 10 días.

Con la misma cantidad de hidrocloreuro de etanolamina se apreció una duración de 24 horas.

#### Ejemplo 6

A la resina de melamina descrita bajo el ejemplo 5 no se le agregó ningún endurecedor, y se elaboró como bajo el ejemplo 5.

El endurecimiento correspondió según el ensayo de Kiton al grado 4-5 (fuertemente desendurecido). La superficie no estaba cerrada y tendía, además, ligeramente a pegar

se sobre la chapa de prensado.

Ejemplo 7

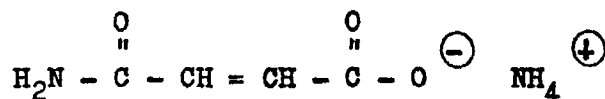
5 A la solución de resina de melamina obtenida según el ejemplo 5 se le agregó, como endurecedor, hidrocloreto de etanolamina. En esta solución se impregnó un papel de decoración de 120 g/m<sup>2</sup> de peso hasta un contenido en resina de un 56 - 58 % y un contenido residual de humedad de un 5 - 7 % y se secó.

10 A continuación se prensó este papel bajo las condiciones del ejemplo 5 sobre placas de virutas de madera.

En la comprobación a la propensión de agrietar se apreció una clara formación de grietas sobre las placas de fibras de madera recubiertas. El endurecimiento correspondía al grado 2 - 3 según el ensayo de Kiton.

15 Ejemplo 8

500 g de una resina de melamina pulverulenta, usual en el mercado, proporción molar entre melamina y formaldehído de 1 : 2,5, 450 g de microcelulosa nº 402/2B de la firma Rettenmayer (Alemania), 2 g de estearato de zinc, 4 g de dióxido de titanio Kronos RN 57 (Titangesellschaft Leverkusen), 0,5 g de sal amónica del ácido maleinámico de fórmula



25 se laminan a una piel en un tren de cilindros a 110°C. Esta piel tiene aún un contenido en humedad residual de un 2 % aproximadamente (determinado después de secar una muestra durante media hora a 105°C). La piel de laminación obtenida se granuló.

En un molde de barras normalizadas se prepararon, a

155°C, una fuerza de presión de 250 kp/cm<sup>2</sup> y un tiempo de prensado de 10 minutos, unas barras normalizadas de 120 mm x 15 mm x 10 mm según DIN 53 451 (tipo 152) que tenían las siguientes propiedades:

5	Resistencia a la flexión, según DIN 53 452	940 kp/cm <sup>2</sup>
	Resistencia a la corriente de fugas, según DIN 53 480	KA3c
	Estabilidad a la temperatura, según Martens, según DIN 53 458	126°C
	Resistencia al impacto, según DIN 53 453	11,4 kpcm/cm <sup>2</sup>
10	Recepción de agua después de hervir durante 1 hora, según DIN 53 472	0,8 %
	Merma, según DIN 53 464	Altura 0,81 % Longitud 1,2 %
	Grado de endurecimiento (Ensayo de Kiton):	2

Ejemplo 9

15 Como comparación se trabajó según el ejemplo 8, preparándose la masa de prensado sin la adición de la sal amónica del ácido maleinamídico y se prensó como indicado en el ejemplo 8 a barras normalizadas. Las barras tenían las siguientes propiedades:

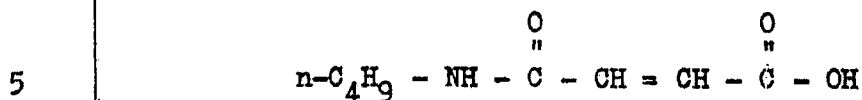
20	Resistencia a la flexión según DIN 53 452:	810 kp/cm <sup>2</sup>
	Resistencia a la corriente de fugas según DIN 53 480	KA3c
	Estabilidad a la temperatura, según Martens según DIN 53 458	123°C
	Recepción de agua después de hervir durante 1 hora, según DIN 53 472	2,3 %
25	Merma, según DIN 53 464:	Altura: 1,3 % Longitud: 2,9 %
	Grado de endurecimiento (Ensayo de KITON)	3 - 4

Ejemplo 10

30 200 g de melamina, 320 g de formaldehído (solución acuosa al 39 %) y 4 cc de hidróxido sódico 2-n se condensan

a 88 - 92°C bajo control continuo del pH, que deberá encontrarse entre 8,5 y 9,2, a una diluibilidad en agua de 1:2,0.

Después de agregar 100 g de agua y 3,2 g de ácido N-(n-butyl)-maleinamídico de fórmula



se impregna en la solución de resina un tejido de vidrio de 120 g/m<sup>2</sup> de peso hasta una proporción en resina de 62 - 66 % y un contenido de humedad residual de 6 - 7 % y se seca.

10

12 capas de este tejido se prensan en una prensa de pisos entre chapas de latón cromado duro a una temperatura de 130°C, una presión de 80 kp/cm<sup>2</sup> y un tiempo de prensado de 20 minutos a un material en capas. Antes de desmoldear se enfría a una temperatura de 70 - 80°C.

15

En el material de capas obtenido se midió, según el ensayo de Kiton, un grado de endurecimiento de 2. La resistencia a la corriente de fugas, según DIN 53 480, correspondía al grado KA3c.

20

Propiedades similares se obtienen si, en lugar del ácido N-(n-butyl)-maleinamídico libre, se emplea su sal sódica, potásica, amónica ó dietanolamónica, ó el monomorfolido del ácido maléico ó el ácido maleinamídico.

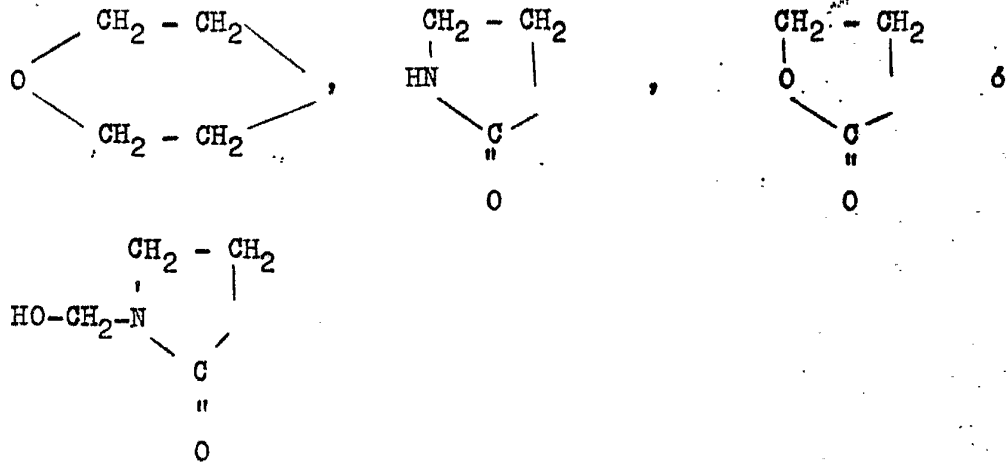
#### Ejemplo 11

25

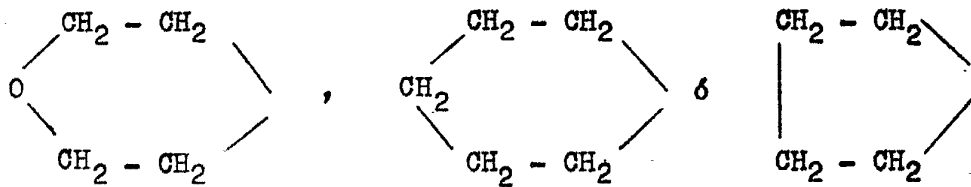
A una resina obtenida según el ejemplo 10 no se le agregó ácido N-(n-butyl)-maleinamídico. La resina se elaboró como en el ejemplo 10, se obtuvo un grado de endurecimiento de 4, según el ensayo de Kiton, en las muestras de material de capas fabricado.



R<sub>2</sub> significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono ó R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> juntos representan



R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> significan hidrógeno o metilo, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> significan hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono, fenilo, ó R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> juntos significan



y a sus sales.

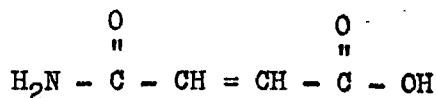
2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque el compuesto de fórmula general I ó su sal se incorpora en cantidades de 0,01 a 10 % en peso al precondensado de aminoplasto.

15 3.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque el compuesto de fórmula general I ó su sal se incorpora en cantidades de 0,1 a 1 % en peso al precondensado de aminoplasto.

4.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones

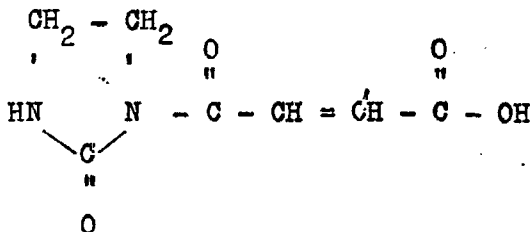


6.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizados porque se incorpora el ácido maleinamídico de fórmula



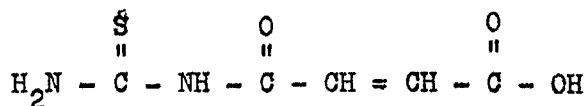
5 o sus sales.

7.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizados porque se incorporan el ácido etileno-ureidomaléico de fórmula



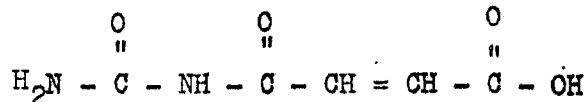
10 o sus sales.

8.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1 a 3 y 5, caracterizados porque se incorpora el ácido N-tiocarbamoil-maleinamídico de fórmula



15 o sus sales.

9.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1 a 3 y 5, caracterizados porque se incorporan el ácido N-carbamoil-maleinamídico de fórmula



20 o sus sales.

