

CONCEDIDA

A1 440692 770301 C08L 61/20

11 NOV. 1976

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
Th. GOLDSCHMIDT AG, de nacionalidad ale-
mana, domiciliada en 43 Essen, Goldschmidt-
strasse 100 (ALEMANIA); por: "PROCEDIMIE-
TO PARA EL ENDURECIMIENTO DE RESINAS DE -
AMINOPLASTO POR MEDIO DE ENDURECEDORES LA-
TENTES".

Int. Cl. C08L

-----ooo000ooo-----

5 De la memoria de patente de la República Democrática
Alemana (DDR) 71.862 es conocido un procedimiento para la
mejora de las propiedades de endurecimiento de resinas de -
aminoplasto con el fin de efectuar el ennoblecimiento super-
ficial de materiales estratificados producidos por compresión,
materiales de madera y piezas moldeadas por compresión, en el
que se utiliza una mezcla de 1.000 partes en peso de una solu-
ción de resina de aminoplasto y 2 a 40 partes en peso de un -
compuesto que consiste en un éster parcial de ácidos carboxí-
licos divalentes o polivalentes, especialmente ácido oxálico,
10 con alcoholes monovalentes y polivalentes así como con los -

POOR
QUALITY

productos de neutralización de éstos con aminas, especialmente con trietanolamina.

Mediante la utilización de estos catalizadores de endurecimiento latentes debe poder lograrse en el caso del endurecimiento de resinas de aminoplasto una aceleración considerable de los procesos de policondensación. Otra ventaja más debe consistir en que el agente endurecedor, además de acelerar el endurecimiento, ejerce también un efecto plastificante. En el producto del procedimiento este efecto debe manifestarse preferentemente por formación de una superficie cerrada y brillante en el caso de compresiones con baja presión.

Se ha encontrado ahora que se obtienen endurecedores con latencia considerablemente mejorada mediante elección especial de los componentes de esterificación manteniendo determinadas condiciones del procedimiento. Como latencia mejorada hay que entender en este caso el comportamiento de un endurecedor, de no desarrollar hasta una temperatura crítica, en lo posible, ninguna propiedad de endurecimiento o sólo muy escasas propiedades de endurecimiento para luego, sólo al alcanzarse la temperatura de transformación de la resina de policondensación, desarrollar plenamente de modo repentino las propiedades de endurecimiento.

Si en un sistema de coordenadas se registran en las ordenadas el grado de endurecimiento y en las abscisas la temperatura, se obtiene, en el caso de un endurecedor no latente con concentración preestablecida y con un tiempo preestablecido, una recta de pendiente definida. Con otras palabras, el en-

5 durecimiento avanza de modo ampliamente lineal de modo correspondiente a la temperatura. En el caso de un endurecedor latente, la pendiente de la recta será en primer término pequeña, para crecer luego de modo repentino a partir de una determinada temperatura (iniciación del efecto endurecedor). Por lo tanto, la latencia de un endurecedor es entonces inversamente proporcional a la pendiente de la primera parte de la curva, es decir, cuanto menor es la pendiente de la primera parte de la curva, tanto mayor es la latencia del endurecedor, y en el caso ideal, el endurecedor latente no provoca al principio ningún tipo de endurecimiento y la curva asciende con mucha pendiente sólo -
10 después de llegarse a una determinada temperatura, en lo posible la temperatura de transformación de las resinas de policondensación. Resulta evidente para un técnico en la materia que las condiciones aquí explicadas se representan idealizadas tanto en el caso del endurecedor normal como en el caso del endurecedor latente.

15 De la memoria de patente de la República Democrática Alemana 71.862 no podía deducirse que al seleccionar anhídrido de ácido ftálico como componente de ácido, al utilizar polialcoholenglicol con un peso molecular de 100 a 800 y al mantener las condiciones de procedimiento que se indican en las reivindicaciones de la presente patente se pudiera obtener un endurecedor latente con propiedades latentes especialmente
20 eficaces. La mejora de la latencia del endurecedor se demuestra en los ejemplos. Además de ello, se mejora considerablemente la estabilidad frente al agrietamiento de las superfi-

cies de resina obtenidas.

Los semiésteres del ácido ftálico de acuerdo con el invento pesan a utilizarse como endurecedores latentes en forma de sus sales amónicas, pudiendo utilizarse, para la formación de sales, aminas primarias, secundarias y terciarias, y además también aminas cicloalifáticas así como heterocíclicas. Se han manifestado como especialmente eficaces las sales de morfolina de los semiésteres.

Es especialmente sorprendente y en principio apenas comprensible para un técnico en la materia el hecho de que se obtengan los mejores resultados si se hace reaccionar, de acuerdo con el invento, anhídrido de ácido ftálico con polialcohilenglicoles en la proporción molar 1:2. Tal como lo muestra el índice de acidez del producto de reacción, en dicho producto de reacción el ácido ftálico se presenta en forma de su semiéster. Anhídrido de ácido ftálico que no haya reaccionado no puede ser detectado en los productos de la reacción. Tomando en consideración la formulación molar, en el producto de reacción debe estar presente, por lo tanto, en estado libre todavía por lo menos 1 mol del polialcohilenglicol. Si se escoge una proporción de reacción de 1 mol de anhídrido de ácido ftálico y 1 mol de polialcohilenglicol, se obtiene ciertamente un semiéster con los mismos índices característicos, el cual no obstante manifiesta un efecto claramente empeorado frente al producto del procedimiento que ha de utilizarse según el invento. Sorprendentemente, tampoco se puede establecer la actividad añadiendo al semiéster últimamente mencionado cantidades adecuadas de polialcohilenglicol libre. Esta com-

probación, que en principio es apenas explicable se aclara con ayuda de los ejemplos.

5 Para la preparación de los semiésteres de ácido ftálico a utilizar de acuerdo con el invento se emplean en primer término los polioxietilenglicoles que se obtienen mediante reac-
ción de poliadición de óxido de etileno con agua. En tal caso una parte del óxido de etileno puede estar reemplazada por óxi-
do de propileno. En general, no obstante, no se debe reemplazar
10 por óxido de propileno más de 40% en moles de óxido de etileno, ya que en caso contrario los productos se vuelven desde simila-
res a una pomada hasta sólidos y se hacen poco solubles en el sistema.

Es sabido utilizar polialcoholenglicoles como agentes modificadores para resinas de aminoplasto. En general, estos -
15 compuestos mejoran la capacidad para fluir y la estabilidad -
frente al agrietamiento de las resinas de aminoplasto. No obs-
tante, al mismo tiempo se puede comprobar con frecuencia que -
estos compuestos, caso de que se utilicen en cantidades supe-
20 riores a 8%, referido a la resina sólida, provocan, similarmen-
te a disolventes que contienen grupos hidroxilo (glicarina, me-
tilglicol, alcoholes de elevado punto de ebullición), perturba-
ciones superficiales en la transformación de las resinas de -
aminoplasto para recubrimientos de superficies. Este efecto no
es provocado en el caso de los semiésteres neutralizados del -
25 ácido ftálico con los polialcoholglicoles, a utilizar de acue-
do con el invento. Sin embargo, se conserva el efecto del mejo-
rado comportamiento de fluidez y de la acrecentada estabilidad

frente al agrietamiento.

El objeto del presente invento se va a explicar todavía con más detalle con ayuda de los siguientes ejemplos.

En los ejemplos 1 a 5 se muestra la preparación de los endurecedores latentes a utilizar de acuerdo con el invento.

Ejemplo 1

148 g (1 mol) de anhídrido de ácido ftálico y 400 g (2 moles) de un polietilenglicol con un peso molecular medio de 200 son dispuestos previamente en un matraz de tres bocas con agitador, termómetro y refrigerante de reflujo y son calentados a 130°C con buena agitación. La mezcla de reacción es mantenida con agitación durante 30 minutos a la temperatura de 130°C antes de ser enfriada a 70°C. Entonces la carga similar a un jarabe es mezclada con 548 g de agua y es agitada hasta que haya resultado una solución transparente y homogénea. Se enfría a la temperatura ambiente y se neutraliza con enfriamiento la mezcla de reacción, que reacciona de modo fuertemente ácido, con 174 g (1 mol) de solución acuosa al 50% de morfina. Resulta una solución al 50% de endurecedor con un valor de pH de 7,2.

Ejemplo 2

148 g (1 mol) de anhídrido de ácido ftálico y 800 g (2 moles) de un polietilenglicol con un peso molecular medio de 400 son hechos reaccionar análogamente al ejemplo 1. La carga de reacción enfriada a 70°C es mezclada con 948 g de agua, y

después de homogeneización y enfriamiento a la temperatura ambiente se neutraliza, enfriando, con 150 g (1 mol) de una solución al 50% de N-metiletanolamina. Se obtiene una solución al 50% de endurecedor con un valor de pH de 7,0.

Ejemplo 3

5

10

15

148 g (1 mol) de anhídrido de ácido ftálico y 1.200 g (2 moles) de un polialcohilenglicol copolímero, que consta de porciones de 62% de óxido de etileno y de 38% de óxido de propileno, con un peso molecular medio de 600, son hechos reaccionar a 135°C durante 20 minutos análogamente al Ejemplo 1. La carga de reacción enfriada a 70°C es mezclada con 1,348 g de agua, y después de homogeneización y enfriamiento a la temperatura ambiente es neutralizada con 202 g (1 mol) de una solución al 50% de trietilamina, enfriando. La solución al 50% de endurecedor, obtenida, tiene un valor de pH de 7,2.

Ejemplo 4

20

148 g (1 mol) de anhídrido de ácido ftálico y 200 g (1 mol) de un polietilenglicol con un peso molecular medio de 200 son hechos reaccionar y sometidos a transformación análogamente al ejemplo 1. La carga, después de enfriar a 70°C, es mezclada con 348 g de agua; todos los otros datos permanecen inalterados. Se obtiene una solución al 50% de endurecedor con un valor de pH de 7,2.

Ejemplo 5

25

148 g (1 mol) de anhídrido de ácido ftálico y 200 g (1 mol) de un polietilenglicol con un peso molecular medio de

200, son hechos reaccionar como en el ejemplo 4 para formar una solución al 50% de endurecedor. Esta solución de endurecedor es mezclada luego con 400 g (1 mol) de una solución al 50% de polietilenglicol (peso molecular medio del polietilenglicol = 200), de manera que se obtiene una solución de endurecedor con una composición de materias primas análoga a la del ejemplo 1.

Ensayo en cuanto a la técnica de utilización

La comprobación de la latencia de un endurecedor se efectúa ensayando el endurecimiento total de una resina de aminoplasto aplicada sobre un soporte de papel, bajo presión y a diferentes temperaturas. El estado de endurecimiento total de las películas de resina de aminoplasto comprimidas a diferentes temperaturas puede ser determinado mediante la estabilidad frente a los ácidos de la superficie de resina de aminoplasto a ensayar. El ensayo se realiza del siguiente modo:

Se hace actuar ácido clorhídrico 0,2N durante 24 horas sobre la superficie de resina de aminoplasto, cerrada y endurecida que ha de ser ensayada. Luego se evalúa el ataque químico tomándose como base una escala numérica de 1 a 6. Ningún ataque del ácido diluido sobre la superficie de resina de aminoplasto significa buen endurecimiento total y se califica con el número 1. Un total desprendimiento de la resina de aminoplasto desde el soporte de papel, como indicación de un mal endurecimiento, corresponde al índice numérico 6. El estado de endurecimiento total deseado para la práctica corresponde a un índice numérico entre 2 y 3. Por medio de esta escala numérica para el estado de endurecimiento total de las películas -

de resina de aminoplasto se describe la latencia de los endurecedores según el invento en calidad de catalizadores de policondensación para resinas de aminoplasto.

5 Otra muestra más de las bandas continuas de soporte, impregnadas y recubiertas como arriba se ha indicado, es envasada de manera estanca al aire en hoja de aluminio y es almacenada en una estufa de secado a 30°C. Se determina en el presente caso mediante compresiones progresivas de la muestra en las condiciones arriba indicadas, el momento hasta el cual las películas almacenadas, al ser transformadas, proporcionan resultados correctos, es decir recubrimientos de superficies cerrados y ópticamente homogéneos.

10 La producción de las bandas continuas de soporte que contienen resina de aminoplasto, así como el ennoblecimiento de placas de virutas con estas bandas continuas de soporte se llevó a cabo del siguiente modo:

20 200 g de una solución acuosa de resina de melamina - preparada de modo conocido (contenido de sustancia sólida = 55%; proporción molar de melamina; formaldehído = 1:1,8, compatibilidad con agua % 1:1) son mezclados y removidos intensamente con 2 milimoles del endurecedor conocido a ensayar o del endurecedor latente a utilizar de acuerdo con el invento en forma de una solución acuosa al 50% y con 2 g de un agente de separación a base de un aceite mineral (contenido de sustancia activa: 25 100%). Un papel de celulosa fina absorbente, pigmentado y blanco, con un peso por unidad de superficie de 80 g/m², es impregnado y recubierto con esta solución de resina según un modo de

procedimiento conocido y después de ello es secado o condensado previamente, todo ello de un modo tal que resulta una banda continua de soporte con un peso por unidad de superficie de -
200 g/m² y un contenido de componentes volátiles de aproximadamente 6,5%. El contenido de componentes volátiles es la pérdida de peso que experimenta la banda continua de soporte de papel impregnada y recubierta en el caso de un tratamiento a temperatura de 160°C durante 10 minutos.

Una parte de estas bandas continuas de soporte es -
utilizada para el ennoblecimiento superficial de una placa de virutas de 16 mm de espesor. Las condiciones de compresión consisten en 3 minutos a 120, 130, 140 y 160°C junto a la placa calefactora de la prensa así como en una presión de compresión de 20 kp/cm². Se utilizan amortiguadores de compresión a base de amianto. La compresión se efectúa contra chapas de latón cromadas de elevado brillo. Después de la compresión se retroenfria. Los recubrimientos superficiales obtenidos son evaluados en lo que se refiere al endurecimiento total, a la estabilidad frente al agrietamiento y al aspecto óptico así como al grado de cierre. Para la determinación de la estabilidad frente al agrietamiento, las placas de virutas recubiertas con resina de aminoplasto son almacenadas durante 20 horas a 70°C, haciéndose uso, para la evaluación de dicha estabilidad frente al agrietamiento así como del aspecto óptico y de grado de cierre de los recubrimientos superficiales, de superficies ennoblecidas cuyas resinas tienen un endurecimiento total, correspondiente a la definición antes mencionada, situado entre 2 y 3.

Los resultados de ensayo obtenidos están recopilados en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1

Resultados de ensayo de las investigaciones de técnica de utilización con resinas de melamina, endurecidas con endurecedores conocidos y con endurecedores latentes según el invento.

| Tipo de endurecedor (2 milimoles/100 partes de resina de melamina sólida. El dato de milimoles se refiere al componente ácido del endurecedor) | Endurecimiento total (indicado por un índice numérico de 1 a 6) en la compresión a: 120°C 130°C 140°C 160°C | | | | | | Capacidad para almacenamiento de las películas de melamina a 30°C (días) | Estabilidad frente al agrietamiento (buena = x; media = xx; mala = xxx) | Aspecto óptico/ grado de cierre (bueno = x; medio = xx; malo = xxx) |
|---|--|-----|-----|---|--|----|--|---|---|
| 1) Sal amónica del ácido para-toluenosulfónico (endurecedor competitivo) | 3-4 | 2-3 | 1-2 | 1 | | 8 | xxx | xx/xxx | |
| 2) Sal de trietanolamina del mono-éster hidroxilático de ácido oxálico (endurecedor competitivo) | 5 | 4 | 3 | 2 | | 15 | x hasta xx | xx/x | |
| 3) Semíster de ácido ftálico con polietilenglicol 200, proporción molar 1:2 (Véase ejemplo 1) | 6 | 2-3 | 1-2 | | | 30 | x | x/x | |

| Tipo de endurecedor (2 milimoles/100 partes de resina de metacrilato de metileno. El dato de milimoles se refiere al componente ácido del endurecedor) | Endurecimiento total (indicado por un índice numérico de 1 a 6) en la comprensión a: 120°C 130°C 140°C 160°C | | | Capacidad para almacenamiento de las películas de melamina a 30°C (días) | Estabilidad frente a agrietamiento (buena = x; media = xx; mala = xxx) | Aspecto óptico/ grado de cierre (bueno = x; medio = xx; malo = xxx) |
|--|---|-----|-----|--|--|---|
| 4) Semiéster de ácido ftálico con polietilenglicol 400, proporción molar 1:2 (Véase ejemplo 2) | 6 | 6 | 2-3 | 1-2 | 30 | x/x |
| 5) Semiéster de ácido ftálico con coliacohilenglicol copolímero 600, proporción molar 1:2 (Véase ejemplo 3) | 6 | 6 | 2-3 | 1-2 | 30 | xx/x |
| 6) Semiéster de ácido ftálico con polietilenglicol 200, proporción molar 1:1 (Véase ejemplo 4) | 5-6 | 4 | 2 | 1 | 15 | xx/xx |
| 7) Semiéster de ácido ftálico con polietilenglicol 200, proporción molar 1:2, añadiéndose 1 mol de polietilenglicol 200 después de la síntesis del endurecedor (Véase ejemplo 5) | 6 | 4-5 | 2-3 | 1-2 | 20 | xxx/xx |

Los endurecedores latentes especificados en 1) y 2) corresponden al estado actual de la técnica. La proporción molar indicada reproduce en cada caso la proporción de anhídrido de ácido ftálico: polialcoholenglicol. Los semiésteres indicados en los apartados 3) a 7) se presentan en forma de sus sales amínicas (véanse ejemplos).

Especialmente los resultados de ensayo especificados en 3) y 4) de la Tabla 1 permiten reconocer las ventajas esenciales, tales como latencia considerablemente mejorada, buena estabilidad frente al agrietamiento así como excelentes propiedades positivas de formación de superficies de las superficies de resina de melamina endurecidas totalmente con los endurecedores de acuerdo con el invento.

N O T A

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

1.- Procedimiento para el endurecimiento de resinas de aminoplasto por medio de endurecedores latentes, caracterizado porque a las resinas de aminoplasto se añaden cantidades eficaces de un semiéster del ácido ftálico con un polialcoholenglicol de un peso molecular de 100 a 800, neutralizado con una amina alifática, cicloalifática o heterocíclica o con una mezcla de estas aminas, que se ha obtenido por reacción de anhídrido de ácido ftálico y el polialcoholenglicol antes mencionado en la proporción molar de 1:2 por calentamiento a 120 hasta 140°C durante 10 a 40 minutos, y la resina de aminoplasto

se calienta a una temperatura, a la cual el endurecedor desarrolla su actividad catalítica.

2.- "PROCEDIMIENTO PARA EL ENDURECIMIENTO DE RESINAS DE AMINOPLASTO POR MEDIO DE ENDURECEDORES LATENTES".

5 Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, [3 SEP 1975

CARLOS FERRAÑUEZ CANDELAS
P.P.

