

443706

3. ESTERIA

Int. Cl. ² <u>C01L</u>

PATENTE DE INVENCION
3022.

7 ENE. 1

CONCEDIDA

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA SOLUCION
DE RESINA DE IMPREGNACION ACUOSA.

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

La invención se refiere a una solución de resina de impregnación acuosa a base de resina de melamina y a un procedimiento para su obtención.

Las soluciones de resina de impregnación a base
5 de resina de melamina se emplean en la fabricación de mate

**POOR
QUALITY**

5 riales de capas prensadas decorativas y en el ennoblecimiento de las superficies de materiales de madera, tales como, por ejemplo, placas de virutas de madera y las placas duras de fibras de madera, para la impregnación de bandas de papel o de tejido, que en los materiales de capas prensadas o de madera forman la superficie decorativa o protectora.

10 En la fabricación de los materiales de capas prensadas decorativas y en el ennoblecimiento de las superficies de materiales de madera se impregnan las bandas de tejido o de papel en las soluciones de resina de impregnación acuosas hasta una proporción de resina determinada y después se secan a temperaturas de 120 - 160°C a un contenido de humedad residual determinado. Las bandas de tejido o de papel así tratadas se aplican a presión sobre los materiales de madera o sobre una pila de papeles enresinados, aplicándose fuerzas de presión de 8 - 120 kp/cm² y temperaturas de 100 - 165°C.

20 De esta manera se obtienen materiales de capas prensadas decorativas y materiales de madera recubiertos, que se emplean principalmente en la construcción de interiores para la fabricación de muebles, revestimientos de paredes y techos, y en el sector sanitario, para sólo nombrar algunos terrenos de aplicación. Para la aplicación en los exteriores, por ejemplo, para fachadas o casas prefabricadas estos laminados no son adecuados, ya que en el plazo de 3 - 5 años se presentan grandes pérdidas de brillo y ataques sobre las superficies.

30 Las resinas de melamina se obtienen por condensación de formaldehído con melamina efectuándose la condensación sólo de manera que los productos de reacción resulten aún solubles y fundibles. Cuando se ha alcanzado este estado se interrumpe la condensación, lo que se puede realizar, por

ejemplo, por enfriamiento y ajuste de un pH débilmente alcali-
no. Se obtienen así productos no totalmente condensados, que
también se denominan como precondensados de resina de melami-
na y que en forma de sus soluciones acuosas se emplean como
5 resinas de impregnación. La resina de impregnación puede estar
esterada también en parte con alcoholes inferiores o modificar
con agentes modificadores, tales como azúcar, alcoholes poli-
valentes, carbamidas y sulfonamidas y también estar cataliza-
da con sales inorgánicas u orgánicas de reacción ácida. Ante
10 todo, al recubrir materiales de madera es importante que se
efectúe una plastificación de las resinas de melamina emplea-
das con agentes plastificantes, para evitar una ulterior forma-
ción de grietas en la superficie recubierta.

Al prensar las bandas de tejido o de papel impregna-
15 das con resina de impregnación y secadas para formar lamina-
dos se presenta un endurecimiento debido a una reticulación
continua del condensado.

Ya se conoce (publicación alemana DOS 1,444,156), el
agregar a las resinas de impregnación de aminoplasto disper-
20 siones acuosas de polímero y sustancias que contienen grupos
hidroxilo así como compuestos inorgánicos con estructura de
rejilla de capa. Estos productos tienen, sin embargo, las des-
ventajas conocidas de las dispersiones acuosas, tales como ten-
dencia a la sedimentación, sensibilidad a las temperaturas ba-
25 jas, mala impregnabilidad y un efecto desventajoso de los emul-
sionantes contenidos en las dispersiones sobre la resistencia
al agua de los productos obtenidos.

Asimismo se conoce (publicación alemana DAS 1 137
303) el agregar agentes espesadores a las resinas de melamina.
30 En este procedimiento se trabaja, sin embargo, con una visco-

sidad relativamente alta, lo que dificulta la impregnación total necesaria.

Otro procedimiento (publicación alemana DOS 2 146 101) describe la obtención de capas facilitadoras de la adhesión empleando resinas de aminoplastos, que contienen un
5 25-75 % de un polímero hidrosoluble.

La solución de resina de impregnación de baja viscosidad según la presente invención, a base de resina de melamina, se caracteriza porque contiene 30 a 65 % en peso de resina
10 sólida, que en un 80 a 99 % en peso se compone de resina de melamina y de un 1 a 20 % en peso de un polímero hidrosoluble.

Polímeros hidrosolubles adecuados son los copolímeros de

15 a) 15-80 % en peso de un éster del ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido maléico o ácido itacónico y un alcohol con 1 a 4 átomos de carbono, y/o acetato de vinilo y/o éster vinilcodeácido versático y/o acrilonitrilo, y/o metacrilonitrilo o de una mezcla de estos compuestos,

20 b) 0,5-60 % en peso de un éster oxietílico u oxipropílico del ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido maléico o ácido itacónico y/o acrilamida, metacrilamida, crotonamida, maleinamida o maleinsemiamida, o de una mezcla de estos compuestos,

25 c) 2-25 % en peso de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico, ácido itacónico o ácido crotonico o de una mezcla de estos compuestos.

Los ésteres mencionados bajo a) de los ácidos indicados pueden contener como componente alcohólico: metanol, etanol,

nol, y n-propanol, i-propanol, n-butanol, i-butanol y terc-butanol.

5 Las soluciones de resina de impregnación según la presente invención se obtienen mezclando hasta un 20 % de un polímero hidrosoluble con un preparado de condensación de melamina y formaldehído, antes, durante o después de la condensación interrumpida, efectuándose la condensación hasta obtener el precondensado de melamina, por lo demás, en forma conocida. Las proporciones cuantitativas se seleccionan de manera que la solución de resina de impregnación terminada contenga un 30-65 % en peso de resina sólida, que se compone en un 80-99 % en peso de resina de melamina y en un 1-20 % en peso de un polímero hidrosoluble.

10
15 Convenientemente se efectúa aquí la mezcla del polímero en forma de una solución, especialmente en forma de una solución tal y como se obtiene en la preparación del polímero.

20 El polímero se obtiene por copolimerización de los compuestos mencionados bajo a, b y c, debiendo estar presente de cada grupo (a, b ó c), como mínimo, uno de los compuestos mencionados. Se pueden, sin embargo, presentar en cada uno de los grupos a, b ó c también una mezcla de dos o de varios compuestos, por ejemplo, en el grupo a una mezcla de acrilato de metilo y de etilo o crotonato de propilo, maleinato de propilo y metacrilonitrilo.

25
30 La copolimerización se realiza en forma en sí conocida a temperaturas entre 20 y 130°C, preferentemente entre 50-90°C. Medios de polimerización adecuados son el agua y los disolventes orgánicos miscibles con agua, tales como, por ejemplo, metanol, etanol, isopropanol, acetona, dioxano, dime

5 tilformamida, tetrahidrofurano, etc., así como las mezclas de disolventes miscibles con agua entre sí y/o con agua. Para asegurar una compatibilidad con la resina de melamina deberá ajustarse en la solución de polímero terminada un valor pH débilmente amoniacal de, por ejemplo, pH = 7,5 a 9,0, con lejía o aminas orgánicas. Además, la copolimerización se deberá realizar de manera que la viscosidad de la solución obtenida del polímero hidrosoluble sea de 100 - 10.000 cp, ya que productos de mayor viscosidad son menos compatibles con la resina de melamina.

10 Polímeros hidrosolubles preferentes son aquéllos que se obtienen por copolimerización de

- 20 - 70 % en peso de los compuestos mencionados bajo a,
- 20 - 50 % en peso de los compuestos mencionados bajo b,
- 15 8 - 20 % en peso de los compuestos mencionados bajo c.

La solución de resina de impregnación según la presente invención puede contener también, para mejorar la impregnación, hasta un 30 % en peso de disolventes orgánicos miscibles con agua, tales como, por ejemplo, metanol, etanol, 20 n-propanol, i-propanol, acetona, dimetilformamida, tetrahidrofurano, etc. Normalmente se pueden mezclar, por lo tanto, también las soluciones de polímero obtenidas en la obtención del copolímero en disolventes orgánicos miscibles con agua con el preparado de condensación de melamina y formaldehído, antes, durante o después de la condensación interrumpida.

30 La condensación entre la melamina y el formaldehído se interrumpe como en la obtención de las resinas de impregnación conocidas al alcanzarse un precondensado. También cuando, dentro del margen de la presente invención, se utilice la expresión "resina de melamina", se ha de entender bajo esta ex-

presión un precondensado de melamina.

Las soluciones de resina de impregnación de la presente invención se pueden obtener, como ya se ha mencionado, por ejemplo, mezclando el polímero, normalmente en forma de una solución, con la solución de un precondensado de resina de melamina. El precondensado de resina de melamina se obtiene, en la forma usual, por condensación de melamina y formaldehído en proporción molar de 1:1 a 1:6 a temperaturas de 70 - 120°C en medio de pH alcalino, por ejemplo, con valores pH de 7,5 a 11.

Ventajosamente se mantiene en la condensación una proporción molar entre melamina y formaldehído de 1:1,1 a 1:4 y la condensación se realiza, de manera que las resinas de melamina obtenidas sean solubles en agua y, como mínimo, limitadamente diluibles con agua. Las resinas de melamina pueden estar también eteradas y contener por mol de melamina hasta 4 grupos alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono.

Estas pueden contener además, en cada caso, de un 1 a 12 % en peso, referido a la resina sólida de melamina, de agentes modificadores en sí conocidos en forma de alcoholes polivalentes, tales como, por ejemplo, feniletandiol-1,2 u otros alcoholes, carbonamidas, tales como, por ejemplo, metilenbisformamida y/o sulfonamidas, tales como, por ejemplo, toluenosulfonamida, o aminas y derivados de urea.

En la preparación de la solución de resina de impregnación, según la presente invención, mediante mezcla de una solución de resina de melamina con una solución del polímero hidrosoluble pueden estar ya contenidos en las soluciones a mezclar aditivos, tales como, por ejemplo, agentes de modificación, endurecedores, reticuladores, disolventes orgánicos hi-

hidrosolubles etc., pero éstos también se pueden agregar después de haber mezclado las dos soluciones.

Las soluciones de resina de impregnación según la presente invención se pueden obtener también, como ya se ha mencionado, mezclando el polímero hidrosoluble, convenientemente en forma de una solución, durante la preparación de la solución de resina de melamina, esto es, durante la condensación, o también antes de comenzar la condensación, con el preparado de condensación. En ambos casos vale para la realización de la condensación lo ya indicado.

Las soluciones de resina de impregnación acuosas de baja viscosidad, según la presente invención, son excelentemente adecuadas para la impregnación de bandas soporte impregnables, tales como papeles, vellones o tejidos, para capas de cobertura en la fabricación de materiales en capas. Bajo materiales en capas se entienden aquí especialmente las placas de material en capa prensado decorativas, según DIN 16926, las placas duras de fibras de madera decorativas recubiertas de material sintético según DIN 68751 y las placas prensadas planas decorativas recubiertas de material sintético según DIN 68765, así como otros materiales de madera decorativamente recubiertos, tales como placas de virutas de madera decorativamente recubiertas. La obtención de tales materiales en capas se describe, por ejemplo, en John F. Blais "Amino Resins", Reinhold Publishing Corp. New York (1959), 122 - 138; C.P. VALE "Aminoplastics" Cleaver - Hume Press LTD Londres, (1950) 209-214; Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 7 (1974), 417 - 418.

Sorprendió que se puedan obtener resinas de impregnación acuosas de baja viscosidad para bandas de soporte im-

pregnables para capas de recubrimiento de materiales en capas empleando una mezcla o un condensado mixto de una resina de melamina y de un polímero hidrosoluble; que contenga grupos reactivos en la macromolécula, que puedan reaccionar con la resina de melamina. Esto resultó especialmente sorprendente, ya que era de esperar que la resistencia al agua necesaria en las capas de cobertura impregnadas y prensadas sufriese debido al empleo de los polímeros hidrosolubles. Se ha demostrado, sin embargo, que las resinas de impregnación de la presente invención son excelentemente adecuadas para la fabricación de materiales en capas prensados con mayor estabilidad a los agentes atmosféricos y para la obtención de placas de virutas de madera especialmente elásticas, de alto brillo y recubiertas en forma resistente al agua. Pero también para la impregnación de capas de cobertura de otros materiales en capas presentan las resinas de impregnación de la presente invención ventajas en comparación con las resinas hasta ahora conocidas.

Para la impregnación de las bandas decorativas y de recubrimiento para los materiales en capas prensados es ventajosa una solución de resina de impregnación, según la presente invención, que contenga un 40 a 60 % en peso de resina sólida, que se componga en un 80 a 95 % en peso de resina de melamina y en un 5 a 20 % en peso de un polímero hidrosoluble.

Para la impregnación de las bandas empleadas para el recubrimiento superficial de los materiales de madera decorativos es especialmente adecuada una solución de resina de impregnación, según la presente invención, que contenga un 45 a 65 % en peso de resina sólida, compuesta en un 80 a 95 % en peso de resina de melamina y en un 5 a 20 % en peso de un polímero hidrosoluble.

Para la obtención de laminados altamente elásticos y delgados es preferentemente adecuada una solución de resina de impregnación según la presente invención, que contenga un 30 a 55 % en peso de resina sólida, compuesta en un 80 a 97 % en peso de resina de melamina y en un 3 a 20 % en peso de un polímero hidrosoluble.

La impregnación de los papeles, vellones o tejidos empleados para las capas de cobertura con la resina de impregnación según la presente invención, se efectúa en forma conocida en instalaciones de impregnación y el prensado de las capas de cobertura impregnadas y secadas se efectúa según métodos conocidos en prensa de uno o de varios pisos. Se puede suponer que las ágrupaciones $-OH$, $-CONH_2$, $-CONH-CH_2OH$ del polímero hidrosoluble entren en reacción con el componente de resina de melamina de la resina de impregnación bajo las condiciones de elaboración.

Los ejemplos a continuación explican la invención. Los ejemplos 1 a 8 se refieren a la obtención del polímero hidrosoluble. Los ejemplos 9, 11, 13, 15 y 16 se refieren a la obtención de soluciones de resina de impregnación según la presente invención y a su empleo para la obtención de materiales en capas. Los ejemplos 10, 12, 14 son ejemplos comparativos.

En los ejemplos se indican las temperaturas en grados centígrados. Las partes son partes en peso y los porcentajes son porcentos en peso.

Ejemplo 1:

En un matraz de polimerización de 2 litros de capacidad se introduce un 10 % de una solución de

700 cc de metanol
250 cc de agua destilada
100 g de metacrilato de oxietilo
100 g de acrilato de etilo
5 100 g de acrilonitrilo
40 g de ácido acrílico
35 g de acrilamida y
5 cc de tetraclorocarbono.

10 Bajo agitación se gotea, a 70°C un 10 % de una solución de 3,0 g de peroxidisulfato amónico en 50 cc de agua destilada. Después de haber subido la temperatura de reacción a 71°C, se goteó la restante solución de monómeros así como la solución de catalizador en el transcurso de una hora. Terminada la reacción se siguió agitando aún durante una hora a 70°C.
15 Después de enfriar a temperatura ambiente se neutralizó la solución con 50 cc de amoníaco al 25 %.

Se obtuvo una solución de polímero viscosa con un contenido en sólidos de un 22,4 %, en la que como agente de reticulación se introdujeron y agitaron aún 41,5 g de un producto de reacción de nonilfenol con 10 moles de óxido etilénico.
20

La solución de polímero así obtenida es compatible con las soluciones acuosas de resina de melamina.

Ejemplo 2:

25 En un matraz de polimerización de 2 litros de capacidad se introduce un 10 % de una solución de
700 cc de metanol
250 cc de agua destilada
200 g de metacrilato de oxietilo
30 100 g de acrilonitrilo destilado

100 g de metacrilato de metilo
80 g de ácido metacrílico
35 g de acrilamida y
5 cc de tetraclorocarbono.

5 bajo agitación se gotea a 71°C un 10 % de una solución de
3,0 g de peroxidisulfato amónico en 50 cc de agua destilada.
Después de iniciar la polimerización, lo que se puede apre-
ciar por un mayor reflujo y un aumento de la temperatura en
1°C, se goteó la restante solución de monómeros así como la
10 solución de catalizador en el transcurso de 1 1/2 horas. Des-
pués de terminada la reacción se siguió agitando durante 2 ho-
ras a 71,5°C.

Después de enfriar a temperatura ambiente se ajustó
la solución con 106 cc de amoníaco al 25 % a un pH de 8,55.

15 Se obtuvo una solución de polímero altamente visco-
sa con un contenido en sólidos de un 34,0 % y una viscosidad
de 10.159,2 cP.

La solución de polímero así obtenida es compatible
con las soluciones acuosas de resina de melamina.

20 Ejemplo 3:

En un matraz de polimerización de 2 litros de capa-
cidad se introduce un 10 % de una solución de

700 cc de metanol
250 cc de agua destilada
25 100 g de metacrilato de oxietilo
100 g de acrilonitrilo destilado
100 g de acrilato de metilo
40 g de ácido acrílico destilado
35 g de acrilamida y
30 5 cc de tetraclorocarbono.

Bajo agitación a 70°C se gotea un 10 % de una solución de 3,0 g de peroxidisulfato amónico en 50 cc de agua destilada.

Después de iniciarse la polimerización, lo que se aprecia por un aumento de la temperatura de reacción a 72°C, se gotea la restante solución de monómeros así como la solución de catalizador en el transcurso de 2 horas. Terminada la reacción se siguió agitando aún durante una hora a 70°C.

Después de enfriar a temperatura ambiente se ajustó la solución con trietilamina a un pH de 8,7.

Se obtuvo una solución de polímero viscosa con un contenido en sólidos de un 26,4 % y una viscosidad de 398 cP.

La solución de polímero así obtenida es compatible con las soluciones acuosas de resina de melamina.

Ejemplo 4:

En un matraz de polimerización de 2 litros de capacidad se introduce un 10 % de una solución de

- 700 cc de metanol
- 250 cc de agua destilada
- 100 g de metacrilato de oxietilo
- 100 g de metacrilato de metilo destilado
- 100 g de acrilato de etilo (sin estabilizador)
- 100 g de acrilonitrilo destilado
- 40 g de ácido acrílico destilado
- 35 g de acrilamida y
- 5 cc de tetraclorocarbono.

Bajo agitación se gotea a 70°C un 10 % de una solución de 3,0 g de peroxidisulfato amónico en 50 cc de agua destilada.

Después de iniciar la polimerización, lo que se aprecia por un reforzado reflujo y aumento de la temperatura

a 72°C, se goteó la restante solución de monómeros así como la solución de catalizador en el transcurso de 1 1/2 horas. Después de terminada la reacción se siguió agitando durante una hora a 70°C.

5 Después de enfriar a temperatura ambiente se ajustó la solución con 100 cc de dietilamina a un pH de 8,6.

Se obtuvo una solución de polímero viscosa con un contenido en sólidos de un 31,5 % y una viscosidad de 1.285 cP.

10 La solución de polímero así obtenida es compatible con las soluciones acuosas de resina de melamina.

Ejemplo 5:

En un matraz de polimerización de 2 litros de capacidad se introduce un 10 % de una solución de

15 700 cc de metanol
250 cc de agua destilada
5 cc de tetraclorocarbono
200 g de metacrilato de oxietilo
100 g de acrilonitrilo
20 80 g de ácido acrílico y
35 g de acrilamida.

Bajo agitación se gotea, a 72°C, un 10 % de una solución de 3,0 g de peroxidisulfato amónico en 50 cc de agua destilada. Después de iniciarse la polimerización, lo que se aprecia por un reflujo reforzado y aumento de la temperatura de reacción, se goteó la restante solución de monómeros así como la solución de catalizador en el transcurso de 2 horas. Terminada la reacción se siguió agitando durante 2 horas a 72°C.

30 Después de enfriar a temperatura ambiente se neutralizó la solución con 100 cc de amoníaco al 25 %.

Se obtuvo una solución de polímero muy viscosa con un contenido en sólidos de un 29,9 %.

La solución de polímero así obtenida es compatible con las soluciones acuosas de resina de melamina.

5 Ejemplo 6:

En un matraz de polimerización de 2 litros de capacidad se introduce un 10 % de una solución de

700 cc de i-propanol

250 cc de agua destilada

10 100 g de acrilato de oxietilo

100 g de acrilonitrilo destilado

100 g de acrilato de metilo

40 g de ácido acrílico destilado

35 g de acrilamida y

15 5 cc de tetraclorocarbono.

Bajo agitación se gotea a 75°C un 10 % de una solución de 3,0 g de peroxidisulfato amónico en 50 cc de agua destilada. Después de iniciada la polimerización, lo que se aprecia por un aumento de la temperatura hasta 79°C, se goteó la restante
20 mezcla de monómero así como la solución de catalizador en el transcurso de 1 1/2 horas. Después de terminada la reacción se siguió agitando durante una hora a 75°C. Después de enfriar a temperatura ambiente se ajustó la solución, bajo agitación, a un pH de 8,5 bajo adición de 90 cc de trietilamina.

25 Se obtuvo así una solución de polímero con un contenido en sólidos de un 31,0 % y una viscosidad de 193 cP.

La solución de polímero así obtenida es compatible con las soluciones acuosas de resina de melamina.

Ejemplo 7:

En un matraz de polimerización de 2 litros de capacidad se introduce un 10 % de una solución de

700 cc de metanol

5 250 cc de agua destilada

200 g de metacrilato de oxietilo

100 g de metacrilonitrilo

100 g de metacrilato de metilo

80 g de ácido metacrílico

10 35 g de metacrilamida

5 cc de tetraclorocarbono.

Bajo agitación se gotea a 71°C un 10 % de una solución de 3,0 g de peroxidisulfato amónico en 50 cc de agua destilada.

15 Después de iniciarse la polimerización, lo que se aprecia por un reflujo reforzado y aumento de la temperatura en 1°C, se goteó la restante solución de monómeros así como la solución de catalizador en el transcurso de 1 1/2 horas. Después de terminar la reacción se siguió agitando durante 2 horas a 72°C.

20 Después de enfriar a temperatura ambiente se ajustó la solución a un pH de 8,6 con 100 cc de amoníaco al 25%.

Se obtuvo una solución de polímero de baja viscosidad con un contenido en sólidos de un 25,0% y una viscosidad de 110 cP.

25 La solución de polímero así obtenida es compatible con las soluciones acuosas de resina de melamina.

30 Un polímero de propiedades análogas se obtiene si, en lugar del metacrilato de oxietilo, se emplean cantidades iguales de maleinato de butiloxietilo y/o maleinato de metiloxietilo.

Ejemplo 8:

En un matraz de polimerización de 2 litros de capacidad se introduce un 10 % de una solución de

700 cc de metanol

5 250 cc de agua destilada

5 cc de tetraclorocarbono

100 g de metacrilato de oxietilo

100 g de acrilato de etilo

50 g de acrilonitrilo

10 50 g de acetato de vinilo

40 g de ácido acrílico

37,5 g de versaticato de vinilo

35 g de acrilamida.

Bajo agitación se gotea a 70°C un 10 % de una solución de

15 3,0 g de peroxidisulfato amónico en 50 cc de agua destilada.

Después de iniciarse la polimerización, lo que se aprecia por

un reflujo reforzado así como un aumento de la temperatura de reacción en 2°C, se goteó la restante solución de monómeros así como la solución de catalizador en el transcurso de

20 1 1/2 horas. Después de terminada la reacción se siguió agitando durante una hora a 70°C.

Al enfriar a temperatura ambiente se volvió la solución lechosamente turbia. Al ajustar a continuación con 86 cc de trietilamina a un pH de 7,5 se formó de nuevo una solución clara.

25

Se obtuvo así una solución de polímero de baja viscosidad con un contenido en sólidos de un 25,1 % y una viscosidad de 245 cP.

Ejemplo 9:

30 126 g de melamina

154 g de formaldehído, al 39 % en agua

50 g de metanol

2 cc de lejía sódica 2-n

5 se condensó a 90°C bajo control constante del pH, que se ha de mantener entre 8 y 9, hasta una diluibilidad en agua de 1 : 2,0 a 20°C. La solución de resina obtenida se diluyó con agua a una concentración de un 52 % y a continuación se agregó un 5 % de solución de polímero según el ejemplo 5 (calculado sólido sobre sólido).

10 En la solución se impregnó a continuación un papel de recubrimiento de 30 g/m² de peso y un papel decorativo de 120 g/m² de peso y se secó a 130 - 140°C. Después del secado ascendieron las proporciones en resina (referido al peso final del papel) y el contenido en humedad residual (determinado después de un secado durante 5 minutos a 160°C):

Papel de recubrimiento: parte en resina 71 %, humedad residual 6,5 %

Papel decorativo: parte en resina 47 %, humedad residual 5,5 %.

20 El prensado de los papeles se efectuó junto con papeles de núcleo impregnados en resinas fenólicas entre chapas de acero cromadas con alto brillo a una temperatura de 140°C, una fuerza de presión de 100 kp/cm² y un tiempo de prensado de 15 minutos.

25 Constitución: 1 almohadón de papel de estraza, aprox. 750 g/m²
1 chapa de prensado, cromada de alto brillo, pulida en un lado
1 papel de recubrimiento
1 papel decorativo
30 8 papeles de núcleo impregnados en resina fenólica
lica

- parte en resina: 35 %, humedad residual 5,5 %
último papel: humedad residual 7 %
- 2 papeles de separación
8 papeles fenólicos como arriba
- 5 1 papel decorativo
1 papel de recubrimiento
1 chapa de prensado, pulida en ambos lados
1 papel de recubrimiento
1 papel decorativo
- 10 8 papeles fenólicos como arriba
2 papeles separadores (la constitución se repite 5 veces)
1 chapa de prensado
1 almohadón de papel de estroza, aprox. 750 g/m²
- 15 1 chapa de transporte.

Antes de desmoldear se enfrió de nuevo a una temperatura de unos 70°C. Se obtuvo un material en capas, que en sus propiedades de superficie corresponde totalmente a las exigencias de DIN 16 926.

- 20 Después del tratamiento térmico, 17 horas/80°C, no se apreció en una etapa de endurecimiento de 1 de la escala según Kiton de 6 etapas (1ª etapa = buen endurecimiento, etapa 6ª = mal endurecimiento) grieta alguna sobre la superficie.

- 25 Resultados similares se obtuvieron si a la solución de resina de melamina, en lugar de la solución de polímero según el ejemplo 5, se le agregó un 5 % de solución de polímero según el ejemplo 1, 2 u 8.

- 30 En la determinación de la diluibilidad en agua de la resina de melamina se titró la resina con ayuda de agua. La indicación "diluibilidad en agua 1 : x" significa que 1 cc

de resina es capaz de recoger x cc de agua de 20°C, sin que se presente enturbiamiento.

El ensayo según Kiton se efectuó como sigue:

5 La mitad del material a comprobar se introdujo durante 10 minutos en una solución hirviendo de la siguiente composición:

1 litro de agua
5 cc de ácido sulfúrico concentrado
1 cc de una solución acuosa al 2 % de rojo sólido Kiton.
10 2 Bl (C.I. Acid Red 45).

Después se comparó el grado de la entintabilidad con una escala de 6 graduaciones, según la cual

la etapa 1 no indica teñido

la etapa 6 indica un teñido considerable.

15 La etapa 1 significa un endurecimiento impecable y la etapa 6 es un endurecimiento insuficiente.

El tratamiento térmico se efectuó según DIN 53799 cifras 4.7.1.2. durante 20 horas a 80°C.

Ejemplo 10:

20 Si la resina de melamina obtenida bajo el ejemplo 9 se elabora sin la adición de la solución de polímero, se presentan agrietamientos después del tratamiento térmico del material en capas.

Ejemplo 11:

25 300 g de formaldehído, al 39 % en agua
3 cc de lejía sódica 2-n
8 g de sorbita al 70 %

55 g de azúcar de caña

420 g de agua y

575 g de melamina

5 se condensan bajo reflujo hasta una diluibilidad en agua de 1 : 1,8. A la resina de melamina diluída con agua a una concentración de un 52 % se le agregó, calculado sólido sobre sólido, un 10 % de solución de polímero según el ejemplo 1.

10 A la solución de resina de impregnación se le agregaron, además, un 1,5 % de dietanolaminoacetato, referido a la resina sólida.

En esta solución se impregnó un papel de recubrimiento de 30 g/m^2 de peso y un papel decorativo de 120 g/m^2 de peso y a $130 - 140^\circ\text{C}$ se secaron a los siguientes valores:

15 Papel de recubrimiento: parte en resina 72 %, humedad residual 7,0 %

Papel decorativo: parte en resina 48 %, humedad residual 5,5 %.

20 (El contenido en humedad residual se determinó mediante un secado ulterior durante 5 minutos a 160°C). El prensado se efectuó según las indicaciones del ejemplo 8 junto con las capas de núcleo correspondientes a 140°C , una presión de 100 kp/cm^2 durante 15 minutos.

25 Antes de desmoldear se volvió a enfriar a unos 70°C . Se obtuvo un material en capas que correspondía totalmente a las exigencias de DIN 16 926.

30 Este material en capas se comprobó en un aparato de exposición rápida y de exposición a los agentes atmosféricos "Xenotest 1200" (Quarzlampen Ges., Hanau) según el programa ASTM 3/17 (3 minutos de lluvia con irradiación, 17 minutos de irradiación).

La primera disminución del brillo visualmente enjuiciada se presentó después de unas 2000 horas.

Resultados similares se lograron al emplear la solución de polímero de los ejemplos 2, 3, 6 ó 7 en lugar de la del ejemplo 1.

Ejemplo 12:

Un material en capas preparado según el ejemplo 11 sin la adición de polímero mostraba ya, después de una exposición a los agentes atmosféricos de 1000 horas, una clara disminución del brillo.

Ejemplo 13:

300 g de formaldehído, al 39 % en agua

3 cc de lejía sódica 2-n

390 g de agua

375 g de melamina

se condensaron bajo reflujo hasta una diluibilidad en agua de 1 : 1,8. La solución obtenida se diluyó con agua a una concentración de un 52 %. Después se agregó un 5 % de solución de polímero según el ejemplo 5 (calculado sólido sobre sólido).

A la solución de resina de impregnación se le agregó aún un 1 % de dietanolaminoacetato (referido a la resina sólida).

En esta solución se impregnó un papel de recubrimiento de 25 g/m² de peso y un papel decorativo de 110 g/m² de peso y se secó a 130 - 140°C. Después del secado se midieron los siguientes valores:

Papel de recubrimiento: parte en resina 73 %, humedad residual 6,8 %

Papel decorativo: parte en resina 50 %, humedad residual 5,6 %.

5 El prensado de los papeles se efectuó según las indicaciones del ejemplo 8 junto con los papeles de núcleo impregnados con la resina fenólica a 145°C, una presión de 100 kp/cm² durante 12 minutos. Antes de desmoldear se enfrió de nuevo a unos 70°C.

10 Se obtuvo un material en capas, que en sus propiedades de superficie correspondía totalmente a las exigencias de DIN 16 926.

El material en capas se trató en el "Xenotest 1200". Sólo después de 2000 horas de exposición a los agentes atmosféricos, programa ASTM 3/17, se apreció una pérdida de brillo muy reducida.

15 Resultados similares se logran empleando la solución de polímero de los ejemplos 4, 7 u 8 en lugar del ejemplo 5.

Ejemplo 14:

20 Un material en capas preparado según el ejemplo 13, pero sin la solución de polímero, presentaba ya, después de 1000 horas de exposición a los agentes atmosféricos, una clara pérdida de brillo.

Ejemplo 15:

25 A una solución de polímero según el ejemplo 6 se agregó un 30 % de una solución acuosa al 75 % de un trimetilolmelamintrimetiléter (calculado sólido sobre sólido). A continuación se agregó, referido a la resina de melamina, un 2 % de ácido p-toluenosulfónico.

En esta solución se impregnó un papel cartón de 250 g/m² de peso y, a 140°C, se secó a un contenido de humedad residual de aproximadamente un 2 %. La proporción en resina ascendió a un 28 %.

5 El cartón flexible así obtenido se empleó como material de base para la fabricación de material de cantoneras.

Ejemplo 16:

126 g de melamina

154 g de formaldehído, al 39 % en agua

10 50 g de metanol

2 cc de lejía sódica 2-n

66 g de solución de polímero según el ejemplo 3, al 26,4 %, se condensaron a 90°C bajo control constante del pH, que se ha de encontrar entre 8 y 9, hasta una diluibilidad en agua de 1 : 2,0.

15

La solución de resina de impregnación se diluyó bajo adición de agua hasta una concentración de un 50 %. Referido al contenido en resina sólida se agregaron un 1,0 % de dietanolaminoacetato así como un 0,1 % de hidrocioruro de etanolamina.

20

En esta solución se impregnó un papel decorativo de 80 g/m² de peso y se secó a 140°C. La proporción en resina ascendió entonces aproximadamente a un 60 %, el contenido en humedad residual (5 minutos/160°C) aproximadamente a un 6,8 %.

25

El papel se prensó a continuación a una temperatura de 145°C, una presión de 20 kp/cm² durante 60 segundos sobre una placa de virutas de madera.

Después de desmoldear en caliente se obtuvo una superficie cerrada impecable. El ensayo Kiton correspondió a la

graduación 2 - 3. Después del tratamiento térmico durante 24 horas a 70°C no se apreciaron grietas. (El tratamiento térmico se efectuó según el borrador DIN 68 765 de enero 1.971, cifra 3.3 y el borrador DIN 53 799 de septiembre de 1.973, cifra 4.7.3).

Resultados similares se obtuvieron también al emplear la solución de polímero de los ejemplos 1, 2, 4, 6, 7 u 8 en lugar de la solución de polímero 3.

N O T A

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 Alemania con el nº P 24 60 994.7 de 21 de diciembre de 1.974, acogándose 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 UNA SOLUCION DE RESINA DE IMPREGNACION ACUOSA; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para preparar una solución de resina de impregnación acuosa, de baja viscosidad, a base de melamina, caracterizado porque se mezcla de un 30 a 65% en peso de un preparado de condensación de melamina, con un 1 - 20% en peso de un polímero hidrosoluble, antes, durante o después de la condensación interrumpida.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como polímero hidrosoluble se mezcla un copo-

límero de

5 (a) 15-80% en peso de un éster del ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido maléico o ácido itacóico y un alcohol con 1 a 4 átomos de carbono, y/o acetato de vinilo y/o éster vinílico de ácido versático y/o acrilonitrilo, y/o metacrilonitrilo o de una mezcla de estos compuestos

10 (b) 0,5-60% en peso de un éster oxietílico u oxipropílico del ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido maléico o ácido itacóico y/o acrilamida, metacrilamida, crotonamida, maleinamida o maleinsemiamida, o de una mezcla de estos compuestos

(c) 2-25% en peso de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico, ácido itacóico o ácido crotonico o de una mezcla de estos compuestos.

15 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 2, caracterizado porque como resina de melamina se mezcla un condensado previo de melamina y formaldehído en una proporción molar 1 : 1,1 a 1 : 4.

20 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 3, caracterizado porque la resina de melamina posee hasta 4 grupos alcoxi con 1 - 3 átomos de carbono por mol de melamina.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 4, caracterizado porque el polímero se mezcla en forma de una solución.

25 6.- Procedimiento para preparar una solución de resina de impregnación acuosa, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 27 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid,

19 DIC. 1975

CASELLA FARBWERKE MAINKUR AKTIENGESELLSCHAFT

J. BUREZ ACEBU Y C^{DA}
p. Firmado: L. Gasia Fernández

