



ESPAÑA

19 ES	11	NÚMERO	10 AI
	21	446589	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		26 MAR. 1976	

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:	52 FECHA	53 PAIS
51 NUMERO		
P 25 14 168.8	29 de marzo de 1.975	REP. FEDERAL ALEMANA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08L, C08K	

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE RESINAS DE AMINOPLASTO ENDURECIBLES BAJO CALOR.

71 SOLICITANTE (S)
CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Hanauer Landstrasse 526, 6000 Frankfurt a.M.-Fechenheim, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)
Dr. Karl SCHNEE, Dieter TICHY, Chem, Dr. Steffen PIESCH, Dr. Herbert WILLE

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO.

PATENTE DE INVENCION

Ref. 3032.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE RESINAS DE
AMINOPLASTO ENDURECIBLES BAJO CALOR.

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

La presente invención se refiere a una resina de
aminoplasto, endurecible bajo calor, caracterizada porque co-
mo endurecedor latente contiene un 0,01 a 2 % en peso, refe-
rido a la resina sólida, de éster alquílico de ácido polifos-
fórico, que se ha obtenido por reacción de pentóxido de fós-

5

foro con n moles/mol de P_2O_5 de un éter dialquílico y/o m moles/mol de P_2O_5 de un alcohol siendo la suma de n y m como mínimo de 0,5, ascendiendo la longitud de las cadenas alquílicas del éter alquílico y/o del alcohol a 1 - 3 átomos de carbono y continuándose la reacción hasta que una muestra del producto de reacción sea totalmente soluble bajo calor en un disolvente orgánico inerte, que con un comportamiento industrial al endurecimiento muy favorable presenta una buena duración.

10 Las resinas de aminoplasto en el sentido de la invención son los productos de condensación monomoleculares o de baja molecularidad de un componente conteniendo grupos amino, imino o amida, de un así llamado formador de aminoplasto, con un compuesto carbonílico y, en caso dado, un alcohol inferior (véase Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 7 (1974), páginas 403 a 424). Formadores de aminoplasto, que entran en consideración para la obtención de resinas de aminoplasto son: melamina, úrea, dicianodiamida, tiourea, melaminas sustituidas, acetoguanamina, butiroguanamina, etilenúrea.

20 Formadores de aminoplasto preferentes para la obtención de las resinas de aminoplasto de la presente invención son melamina y úrea.

25 Compuestos carbonilo, que se pueden emplear para la reacción con los formadores de aminoplasto arriba mencionado son, por ejemplo, formaldehído, acetaldehído, isobutiroaldehído, acetona, metiletilcetona y dietilcetona. Para el empleo según la presente invención tiene preferencia el formaldehído. Los aminoplastos industrialmente importantes se obtienen por
30 condensación de los componentes preferentes mencionados, for-

maldehído, úrea y/o melamina. Los aminoplastos en sentido de la presente invención son también aquéllos que se obtienen por condensación de componentes modificados o por ulterior adición de agentes modificadores. Agentes de modificación conocidos son, por ejemplo, o/p-toluenosulfonamida, ácido amido sulfónico y sus sales, caprolactama, glucosa, sorbita, glicol, diglicol, pentaeritrita, sacarosa, metilenbisformamida, metilenbisacetamida; carbamatos, tales como, por ejemplo, metilcarbamato, metoxietilcarbamato, sales del ácido maléico o bien ácido fumaramida.

La reacción entre los formadores de aminoplasto y los compuestos carbonilo se lleva sólo hasta el punto en que los productos aún se mantengan solubles y fundibles. Tan pronto como se alcance este estado se interrumpe la condensación, por ejemplo, por enfriamiento y ajuste de un valor pH débilmente alcalino en la mezcla de reacción. Los productos sin terminar de condensar así obtenidos (precondensados de aminoplasto) se emplean en forma de sus soluciones acuosas, especialmente como resinas de impregnación en la industria de los materiales de capas prensadas y para ennoblecer las superficies de las placas de virutas así como para la obtención de masas de prensado.

Con soluciones de resinas de impregnación de aminoplasto se impregnan los papeles o los tejidos, que se emplean para la obtención de placas de capas prensadas decorativas o para el recubrimiento de materiales de madera, principalmente de placas de virutas de madera o placas de fibras de madera.

Para la obtención de las masas de prensado se mezcla el precondensado de aminoplasto con materiales de carga, tales como, por ejemplo, celulosa o serrín. De estas masas de pren-

sado se preparan por prensado en moldes calentados piezas con formadas de toda clase, tales como, por ejemplo, carcasas, botones de servicio, interruptores eléctricos y muchos otros.

5 En la elaboración de los aminoplastos se presenta una transición de los precondensados de aminoplasto solubles y fundibles a productos infundibles e insolubles. En este proceso denominado de endurecimiento se presenta una reticulación total de los precondensados. La velocidad de esta reacción de reticulación es, sin embargo, también a temperaturas de elaboración elevadas, demasiado reducida para procesos de aplicación industrial y, por lo tanto, se ha de acelerar mediante la adición de los así llamados endurecedores. Como endurecedores se emplean compuestos de reacción ácida y/o disociadores de ácido. Endurecedores conocidos de esta clase son 10 las sales amónicas o amínicas, por ejemplo, cloruro amónico, rodanuro amónico, hidrocioruro etanolamínico o ácidos orgánicos fuertes, tales como, por ejemplo, ácido p-toluenosulfónico. Estos endurecedores conocidos presentan desventajas esenciales. Así, al emplear ácidos libres o sales de reacción fuertemente ácida dan unos tiempos de procesamiento relativamente reducidos, con lo que se influencia considerablemente la elaboración. Ya se han hecho numerosos ensayos para hallar endurecedores, que desarrollen su eficacia sólo a temperatura más alta, tal y como se emplea en la elaboración de los aminoplastos. Tales endurecedores se denominan endurecedores latentes. 15 Las sales de aminas básicas fuertes conocidas, empleadas como endurecedores, muestran ya una cierta latencia, que, sin embargo, deja mucho por desear en la práctica.

20 También es conocido (véase las patentes británicas Nº 506.004 y 506.003) el emplear los ésteres alquílicos del

ácido ortofosfórico como endurecedor para los precondensados de úrea-formaldehído. Estos endurecedores, sin embargo, tampoco son suficientemente latentes y no han podido por esta razón imponerse en la industria sobre las sales amónicas sencillas.

5

Las desventajas mencionadas en los endurecedores conocidos se aprecian en forma destacada cuando las resinas de aminoplasto se han de elaborar según métodos modernos, tal como, por ejemplo, por el procedimiento de compás corto. Aquí resulta extraordinariamente crítico el empleo de endurecedores muy fuertes, cuando los tiempos de endurecimiento de la prensa han de ser lo más breves posible, ya que el peligro de la formación de velos de calor sobre el lado inferior de la placa es muy grande por un largo asentamiento sobre la chapa de prensado caliente. Al emplear endurecedores conocidos más débiles o cantidades inferiores de endurecedores fuertes conocidos, resulta el tiempo de prensado tan largo que entra dentro de un margen antieconómico.

10

15

Otro peligro considerable al emplear endurecedores fuertes consiste en el sobreendurecimiento de las resinas de aminoplasto, lo que puede conducir a una considerable disminución de la elasticidad del producto endurecido y a formación de grietas. Por lo tanto, está dada una necesidad urgente para la obtención de resinas de aminoplasto, endurecibles térmicamente, que con un tiempo de procesamiento suficiente también con tiempos de prensado breves den un endurecimiento impecable y que no presenten las desventajas de las resinas mezclables con los endurecedores conocidos, tales como, por ejemplo, el peligro del sobreendurecimiento, formación de velos de calor o daños en las herramientas de trabajo.

20

25

30

Sorprendentemente se ha demostrado ahora que una resina de aminoplasto térmicamente endurecible, que como endurecedor latente contenga 0,01 a 2% en peso, referido a la resina sólida, de polifosfato de alquilo, que se ha obtenido por reacción de pentóxido de fósforo con

5 n moles/mol de P_2O_5 de un éter dialquílico y/o
m moles/mol de P_2O_5 de un alcohol,

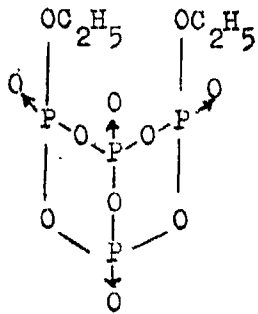
donde la suma $n + m$ asciende, como mínimo, a 0,5, la longitud de la cadena de alquilo del alquiléter y/o del alcohol asciende a 1 - 3 átomos de carbono y la reacción se continúa hasta

10 que una muestra del producto de reacción en un disolvente orgánico inerte sea totalmente soluble bajo calor, ya no presenta las desventajas de las resinas de aminoplasto térmicamente endurecibles conocidas.

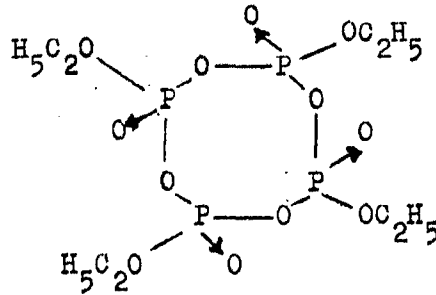
15 Los polifosfatos a emplear según la presente invención como endurecedores latentes no son individuos químicamente unitarios sino mezclas de distintos compuestos de constitución cíclica o lineal, que contienen como mínimo una vez el elemento estructural -POP-. Los productos de reacción de pentóxido de fósforo con dialquiléteres han sido estudiados por

20 M. Calvin (JACS 87, 591 (1965)). Estos estudios hacen probable que en los polifosfatos, que se obtienen por reacción de pentóxido de fósforo con dialquiléteres, estén presentes mezclas de compuestos de las fórmulas I a IV, dependiendo la composición de las mezclas de las condiciones de reacción, esto es, de las proporciones molares, de los reactantes, de la duración de la reacción y, posiblemente, también de la temperatura de reacción y de la clase y de la cantidad de un disolvente orgánico, en caso dado, agregado.

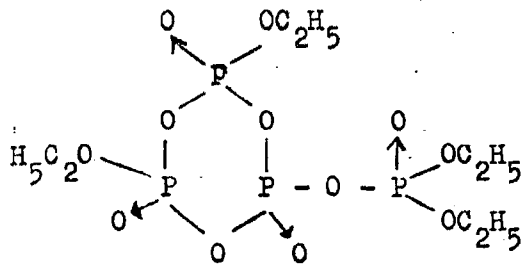
25



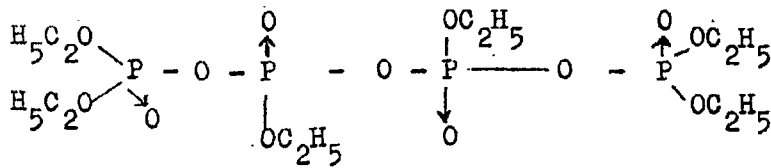
I



II



III



IV

5 Según la composición de los polifosfatos representan éstos en forma libre de disolventes unos aceites de baja o de alta viscosidad, o también masas gomosas o plásticas, cuya característica común es que son solubles en disolventes orgánicos, tales como alcoholes inferiores, por ejemplo, en isopropanol o hidrocarburos, halogenados, por ejemplo, cloroforno, cloruro

metilénico, cloruro etilénico. Si la reacción de pentóxido de fósforo se efectúa con alcoholes inferiores, es de suponer que aquí, al igual que en la reacción de alcoholes con polifosfatos, que se han obtenido de pentóxido de fósforo y dialquiléteres, se forman productos que se diferencian de los polifosfatos que se han obtenido por reacción de pentóxido de fósforo con dialquiléteres, en que en ellos una parte de los grupos alcoxi está sustituida por grupos hidroxí.

Los polifosfatos de alquilo a emplear según la presente invención como endurecedores latentes se obtienen por reacción de pentóxido de fósforo con n moles por mol de P_2O_5 de un dialquiléter y/o m moles por mol de P_2O_5 de un alcohol, ascendiendo la suma de $n + m$, como mínimo, a 0,5. La reacción se continúa hasta que una muestra del producto de reacción en un disolvente orgánico inerte sea totalmente soluble bajo calor. Preferentemente se emplean aquellos polifosfatos como endurecedores latentes para las resinas de aminoplasto de la presente invención, que se han obtenido por reacción de pentóxido de fósforo con n moles por mol de P_2O_5 de un dialquiléter y/o m moles por mol de P_2O_5 de un alcohol, encontrándose la suma $n + m$ entre 1 y 4.

La reacción se puede efectuar en principio sin disolvente orgánico adicional. Sin embargo, también se puede efectuar en un exceso de los reactantes líquidos éter y/o alcohol, o también en un disolvente orgánico inerte, preferentemente en un hidrocarburo clorado, especialmente cloroformo, cloruro etilénico o cloruro metilénico. Se da preferencia a la ejecución de la reacción en un disolvente orgánico inerte, pues ofrece, entre otras, la ventaja industrial de que la completa ción de la reacción se puede apreciar en forma sencillísima

debido a que el pentóxido de fósforo se disuelve totalmente y se obtiene una fase de reacción homogénea. .

5 La reacción se realiza convenientemente a temperaturas entre 30 y 120°C. Si, como, por ejemplo, en la reacción de pentóxido de fósforo con dimetiléter se trabaja en un sistema cerrado, resistente a la presión, se darán preferencia para la reacción a las temperaturas entre 60 y 100°C. Si la reacción se efectúa sin la aplicación de sobrepresión entonces se trabaja convenientemente a la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción, bajo reflujo.

10 Con la meta de acortar la duración de la reacción se puede emplear el dialquiléter y/o el alcohol en un mayor exceso. En este caso se separa por destilación en vacío el exceso del reactante líquido, tan pronto como el producto de reacción sea claramente soluble en el disolvente orgánico.

15 Las resinas de aminoplasto térmicamente endurecibles según la presente invención se obtienen por condensación de uno o de varios formadores de aminoplasto, preferentemente de melamina, úrea o de sus mezclas, en caso dado agentes modificadores, tales como, por ejemplo, o/p-toluenosulfamida, ácido amidosulfónico o sus sales, sorbita o caprolactama, del compuesto carbonilo, preferentemente formaldehído y, en caso dado, un alcohol inferior, en forma en sí conocida (véase Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 7, 1974, páginas 403 - 424) a temperaturas entre 80 y 25 100°C, preferentemente entre 90 y 95°C, dimensionándose la duración de la reacción, de manera que los precondensados obtenidos presenten una diluibilidad en agua en la zona entre 1 : 4 y 1 : 0,1, preferentemente entre 1 : 3 y 1 : 1. Después, 30 se le agregan al precondensado 0,01 a 2 % en peso, preferente

mente 0,05 a 1 % en peso, referido a la resina sólida, del polifosfato arriba descrito, donde por razones de una manipulación más sencilla los polifosfatos se emplean en forma de soluciones al 50 % en agua o en un disolvente orgánico miscible con agua, tal como, por ejemplo, metanol, dimetilformamida, dioxano, preferentemente isopropanol. Las resinas de aminoplasto térmicamente endurecibles según la presente invención son, debido a la buena latencia de los polifosfatos empleados como endurecedores, de buena estabilidad a temperatura ambiente, por lo que se dispone de un período de tiempo suficiente para su elaboración. En la elaboración de las nuevas resinas de aminoplasto según la presente invención a las temperaturas de prensado usuales se logra con un tiempo de prensado más breve un buen endurecimiento con una superficie cerrada impecable. No se presentan daños en las herramientas de elaboración y en las chapas de prensado, ni formaciones de grietas por sobreendurecimiento ni velos de calor.

El grado de endurecimiento indicado en los ejemplos siguientes se determinó mediante el conocido ensayo de Kiton. Aquí se efectúa la indicación del grado de endurecimiento según una escala de seis grados, siendo el grado 1 un endurecimiento muy bueno y el grado 6 un endurecimiento muy malo. Los porcentajes indicados en los ejemplos son porcentajes en peso.

25 Ejemplo 1

- a) 94 kg de solución acuosa al 39 % de formaldehído
77 kg de melamina
4,5 kg de sodio amidosulfónico, solución acuosa al 40 %
14,3 kg de metanol y
30 0,4 kg de lejía sódica 2-n

se condensan a 90 - 95°C hasta una diluibilidad en agua de
1 : 2. A continuación se le agregan a la solución enfriada
35 litros de agua, así como 15 kg de metilénbisformamida (en
bruto) en forma de una solución acuosa al 50 % y como endure-
5 dedor latente 990 cc de la solución al 50 % de un polifosfato
de metilo obtenido según el párrafo b de este ejemplo. En es-
ta solución se impregna un papel decorativo de 110 g/m² de peso
Hasta una proporción en resina de aproximadamente un 58 %
y a continuación se seca hasta una humedad residual de un
10 5 - 6 % (determinado por pesado de una muestra antes y des-
pués de secar durante 5 minutos a 160°C). El prensado del pa-
pel sobre una placa de virutas de madera de unos 700 kg/m³
de peso se efectuó en una prensa de un solo piso bajo las si-
guientes condiciones:

15 Tiempo de asiento hasta alcanzar la fuerza de presión total:
unos 5 segundos.

Tiempo de prensado: 38 segundos

Temperatura de prensado: lado inferior 140°C, lado superior
142°C (temperatura del objeto), fuerza de presión 20 kp/cm².

20 Después de desmoldear en caliente no se apreciaron en el lado
inferior de la placa líneas de sobreendurecimiento (velos de
calor). La placa de virutas de madera recubierta así obtenida
tenía una superficie cerrada impecable. El endurecimiento co-
rrespondía al grado 2 de la escala de Kiton de 6 grados.

25 Después del tratamiento térmico que se efectuó durante 17 ho-
ras a 80°C, no se pudo observar ninguna formación de grietas.

b) En un autoclave se introducen 200 g de pentóxido de fósfo-
ro y 800 cc de cloroformo. Bajo agitación se dosifican 60 g
de dimetiléter y se agita durante 10 horas a 60°C. Una muestra
30 del producto de reacción indica que se ha formado una fase

líquida homogénea. La solución clara incolora se evapora. Quedan 260 g de un aceite viscoso, que se disuelve en 260 g de isopropanol. Esta solución al 50 % se puede mezclar en cualquier proporción con agua y se emplea como endurecedor latente en la obtención de la resina según la presente invención.

Ejemplo 2 (Ejemplo comparativo)

A una solución de resina de melamina, obtenida según el ejemplo 1a, se agrega en lugar del polifosfato de metilo 930 cc de una solución acuosa al 20 % de cloruro amónico y bajo las mismas condiciones se elabora a una placa de virutas de madera recubierta. Después de desmoldear se obtiene en el lado inferior de la placa una superficie fuertemente influenciada con velos de calor. El endurecimiento corresponde al grado 2 de la escala de Kiton de 6 grados. Las superficies de ambos lados están cerradas, pero después de un tratamiento térmico durante 17 horas a 70°C se observan grietas.

Ejemplo 3

a) 94 kg de solución acuosa al 39 % de formaldehído
77 kg de melamina.
4,5 kg de sodio amidosulfónico, solución acuosa al 40 %
14,3 kg de metanol.
0,41 kg de lejía sódica 2-n
se condensan a 90 - 95°C hasta una diluibilidad en agua de 1 : 2. A continuación se le agregan a la solución de resina enfriada 35 litros de agua; así como 15 kg de metilénbiformamida (en bruto) en forma de una solución acuosa al 50 % y 127 cc de una solución isopropanólica al 50 % de polifosfato de metilo, obtenido según el párrafo b de este ejemplo. En es

ta solución se efectúa la impregnación de un papel decorativo es-
tampado (modelo de lino) de unos 110 g/m^2 de peso. La propor-
ción en resina ascendió a unos 56,5 % (referido al peso fi-
nal del papel), el contenido en humedad residual (5 minutos/
5 160°C) a 5,6 - 5,9 %. El prensado de los papeles se efectuó
sobre una placa de virutas de madera con una densidad en bru-
to media de 720 kg/m^3 con una temperatura del objeto de
 135°C , un tiempo de calentamiento de 3 minutos y un tiempo de
enfriamiento de 4 - 5 minutos, según la temperatura del agua
10 de refrigeración, así como una fuerza de presión de 20 kp/cm^2 .

Constitución del prensado:

Placa de calentamiento
Almohadón de amianto, aprox. 1200 g/m^2
Chapa de prensado, cromada de alto brillo
15 Papel decorativo como descrito
Placa de virutas de madera
Papel decorativo, como descrito.
Chapa de prensado, como arriba
Almohadón de amianto unos 1200 g/m^2
20 Chapa de transporte
Placa de calentamiento

Después de desmoldear a unos $85 - 95^\circ\text{C}$ se obtiene
una placa de virutas de madera recubierta, que presenta una
superficie cerrada impecable con un grado de 2 según el ensa-
25 yo de Kiton. Después del tratamiento térmico, que se efectúa
durante 17 horas a 80°C , no se pudo apreciar ninguna forma-
ción de grietas.

b) A una suspensión de 2 kg de pentóxido de fósforo en 4 li-
tros de cloroformo se gotean, bajo agitación, a temperatura
30 de reflujo, en el transcurso de 3 horas 2 kg de metanol.

La solución clara que se forma se concentra por evaporación, hasta que la temperatura interior ascienda a 120°C. Quedan 3900 g de un aceite incoloro, fácilmente soluble en alcoholes inferiores, que se disuelve en isopropanol a una solución al 50 %. La solución así obtenida se puede emplear como endurecedor latente según el apartado a).

Productos con propiedades endurecedoras similarmente ventajosas como el producto descrito en la sección 3b se obtienen si, en lugar del metanol arriba empleado, se emplea una de las siguientes mezclas:

- 1,0 kg de metanol y 1,0 kg de etanol
- 1,5 kg de metanol y 0,5 kg de etanol
- 1,8 kg de metanol y 0,3 kg de propanol
- 1,8 kg de metanol y 0,3 kg de isopropanol

Ejemplo 4 (ejemplo comparativo)

A una solución de resina, obtenida según el ejemplo 3a, se agrega en lugar del polifosfato de metilo 2460 cc de una solución acuosa al 50 % de dietanolaminoacetato como endurecedor y se prensa según el ejemplo 3. Después de desmoldear se alcanza un grado de endurecimiento de 4 - 5 con superficie cerrada. Después del tratamiento térmico no se aprecian grietas. El ejemplo demuestra que hasta con una cantidad veinte veces superior de un endurecedor conocido se alcanza un grado de condensación más reducido que en el ejemplo 3.

Ejemplo 5

- a) 100 kg de melamina
- 152,5 kg de una solución acuosa al 39 % de formaldehído
- 20 kg de metanol

- 5 kg de sorbita
- 2 kg de caprolactama
- 2 kg de lejía sódica 2-n

5 se condensan a un pH de 8,5 - 9,5 y 90 - 95°C bajo control constante del pH a una diluibilidad, en agua de 1 : 2,0.

Después de enfriar se le agregan a la solución 25 litros de agua y 173 cc de una solución isopropanólica al 50 % de polifosfato de etilo. En esta solución de resina se efectúa una impregnación de un papel de Overlay de unos 10 30 g/m² de peso y de un papel decorativo estampado de unos 110 g/m² de peso. El enresinado se gradúa como sigue:

Papel Overlay, proporción en resina: 74 %, contenido de humedad residual: 7 %

15 Papel decorativo, proporción en resina: 45 % contenido de humedad residual: 5,5 %.

Los papeles impregnados se prensan junto con los papeles de estraza impregnados en la resina fenólica en una prensa de varios pisos.

Constitución del prensado:

- 20 1 placa de calentamiento
- 1 almohadón de papel de estraza 1250 g/m²
- 1 chapa de prensado
- 1 papel Overlay, impregnado
- 1 papel decorativo, impregnado
- 25 5 papeles de estraza impregnados en resina fenólica
proporción de resina: 35 - 37 %, 5 % de contenido de humedad residual
- 1 papel de estraza impregnado en fenol
Proporción de resina: 37 %, 7 % de contenido de humedad residual
- 30

- 2 papeles separadores
- 1 papel fenólico, como descrito
- 5 papeles fenólicos, como descrito
- 1 papel decorativo
- 5 1 papel Overlay
- 1 chapa de prensado
- 1 almohadón de papel de estroza, 1000 g/m^2
- 1 chapa de transporte
- 1 placa de calentamiento

10 El tiempo de prensado ascendió a 6 minutos, el tiempo de enfriamiento de 4 a 5 minutos, la temperatura de prensado (objeto) 140°C , la fuerza de presión 80 kp/cm^2 . Después del desmoldeo se obtiene una superficie cerrada impecable. El ensayo de Kiton corresponde al grado 1 - 2. Después del

15 tratamiento térmico del material en capas a 80°C durante 20 horas según DIN 16 926 ó bien borrador DIN 53.799, cifra 4.7.1.2 no se aprecia ninguna formación de grietas.

b) 2 kg de pentóxido de fósforo, 1,4 kg de dietiléter y 4 litros de cloroformo se calientan bajo agitación en el condensador de reflujo hasta hervir, con lo que en el transcurso

20 de unas 40 horas el pentóxido de fósforo se disuelve totalmente. Tan pronto como se haya presentado la disolución total se separa el cloroformo por destilación. Quedan 3,4 kg de un aceite incoloro, soluble en alcanoles inferiores, tales como

25 metanol, etanol, propanol o isopropanol. Mediante disolución del producto en 3,4 kg de isopropanol se prepara una solución al 50 %, que según el apartado a) de este ejemplo se emplea como endurecedor latente.

Si el mismo preparado se hace reaccionar en un autoclave a $100 - 120^{\circ}\text{C}$ se acorta el tiempo de reacción a 10 horas.

30

El producto así obtenido corresponde en sus propiedades al obtenido bajo temperatura de reflujo.

5 c) 2 kg de pentóxido de fósforo y 4 litros de cloroformo se calientan bajo agitación en el condensador de reflujo hasta hervir. En la suspensión hirviendo se gotean en el transcurso de 3 horas 1,7 kg de etanol. Se sigue agitando aún hasta disolverse totalmente el pentóxido de fósforo y el cloroformo se separa por destilación. El aceite incoloro que queda se disuelve llanamente en alcanoles inferiores, tales como metanol, etanol o propanol y corresponde en sus propiedades al polifosfato de etilo obtenido en el ejemplo 5b.

15 d) 2 kg de pentóxido de fósforo se suspenden en 4 litros de cloruro etilénico y la suspensión se calienta bajo agitación en el condensador de reflujo hasta hervir. En la suspensión hirviendo se gotea una mezcla de 1 kg de etanol y 0,6 kg de dietiléter en el transcurso de 3 horas. Se sigue agitando aún durante 6 horas, con lo que se disuelve totalmente el pentóxido de fósforo. Después se separa por destilación el cloruro etilénico, obteniéndose un aceite incoloro que se disuelve llanamente en alcanoles inferiores, tales como metanol, etanol o propanol, y que presenta una excelente eficacia como endurecedor latente, si se emplea según el ejemplo 5a.

25 Productos con una eficacia asimismo muy buena como endurecedores latentes se obtienen si la mezcla empleada en el ejemplo 5d de etanol y dietiléter se sustituye por las siguientes mezclas:

- 500 g de etanol y 1000 g de dietiléter
- 300 g de etanol y 1200 g de dietiléter
- 1200 g de etanol y 500 g de dietiléter

Ejemplo 6 (ejemplo comparativo)

En lugar del endurecedor empleado en el ejemplo 5 se le agregan a la solución de resina, obtenida según el ejemplo 5, 3450 cc de una solución acuosa al 50 % de dietanolaminoacetato y se elabora como en el ejemplo 5. Se obtiene un material en capas, que corresponde en su endurecimiento sólo al grado 4.

Ejemplo 7 (ejemplo comparativo)

En lugar del endurecedor empleado en el ejemplo 5 se le agregan a la solución de resina, obtenida según el ejemplo 5, 173 cc de una solución acuosa al 50 % de hidrocloruro de etanolamina y se sigue elaborando como en el ejemplo 5. El material en capas así obtenido presenta una superficie cerrada, un grado de endurecimiento de 2, pero después de un tratamiento térmico, efectuado durante 20 horas a 80°C, presenta, sin embargo, una clara formación de grietas.

Ejemplo 8

En una suspensión hirviendo en un condensador de reflujo de 50 g de pentóxido de fósforo en 300 cc de cloruro metilénico se gotean bajo agitación 100 cc de metanol en el transcurso de 2 horas. Se disuelve así totalmente el pentóxido de fósforo. El cloruro metilénico y el exceso en metanol se separan por destilación. Quedan 96 g de un aceite llanamente soluble en alcanoles inferiores. El producto se puede emplear como endurecedor latente según uno de los ejemplos 1, 3 ó 5. Más ventajoso es, como arriba descrito, emplearle en forma de solución diluída en un alcohol. Como disolventes o bien diluyentes entran en consideración: metanol, etanol, propanol, glicol o diglicol o las mezclas de los mismos.

Sustituyendo los 100 cc de metanol empleados en el ejemplo 8 por 150 cc de etanol y trabajando, por lo demás, como descrito en el ejemplo 8, se obtiene un producto con propiedades de aplicación industrial ampliamente similares como las del descrito en el ejemplo 8.

El ensayo Kiton se efectúa en los materiales en capas como sigue:

La mitad del material a comprobar se introduce 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 Kitonechtrot 2 BL
(C.I. Acid Red 45).

Después se compara el grado de teñido con una escala de 6 graduaciones, según la cual el grado 1 no indica coloreamiento alguno, el grado 6 un coloreamiento considerable. El grado 1 significa un endurecimiento impecable y el grado 6 un endurecimiento insuficiente.

En las placas de virutas recubiertas se efectúa el ensayo de Kiton como sigue:

1 cc de una solución de la siguiente composición:
20 cc de ácido sulfúrico concentrado
20 cc de una solución acuosa al 2 % de Kitonechtrot 2 BL
(C.I. Acid Red 45)

se aplica sobre la superficie a comprobar y se cubre con un cristal de reloj. Después de 2 horas se compara el grado de teñido con la escala de 6 graduaciones arriba mencionada.

El tratamiento térmico de las placas de virutas de

madera recubiertas se efectúa 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 4.7.5.

NOTA .-

5 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
10 corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania, bajo el número P 25 14 168.8, de fecha de 29 de marzo de 1.975, acogiéndose 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
15 se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE RESINAS DE AMINOPLASTO, ENDURECIBLES BAJO CALOR; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de resinas de
20 aminoplasto, endurecibles bajo calor, por precondensación de un formador de aminoplasto con formaldehído, un alcohol y, en caso dado, agentes de modificación y adición de un endurecedor latente, caracterizado porque al precondensado se le agregan, como endurecedor latente, un 0,01 a 2 % en peso, referido
25 a la resina sólida, de un polifosfato de alquilo, obtenido por reacción de pentóxido de fósforo con
n moles/mol de P_2O_5 de un dialquiléter y/o
m moles/mol de P_2O_5 de un alcohol
a temperaturas entre 30 y 120°C, siendo la suma de n + m como
30 mínimo de 0,5 y siendo la longitud de cadena alquílica del

alquiléter y/o del alcohol de 1 a 3 átomos de carbono y conti-
nuándose la reacción hasta que una muestra del producto de
reacción sea totalmente soluble bajo calor en un alcohol infe-
rior o en un hidrocarburo clorado alifático inferior.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque al precondensado se le agregan 0,03 a 1 % en
peso, referido a la resina sólida, del polifosfato de alquilo.

10 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2,
caracterizado porque al precondensado se le agrega un polifos-
fato de alquilo obtenido por reacción de pentóxido de fósforo
con n moles/mol de P_2O_5 de un dialquiléter y/o m moles/mol de
 P_2O_5 de un alcohol, siendo la suma de n + m entre 1 y 4.

15 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3,
caracterizado porque al precondensado se le agrega un polifos-
fato de alquilo, obtenido por reacción de pentóxido de fósfo-
ro con un dialquiléter y/o un alcohol en presencia de un di-
solvente orgánico.

20 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4,
caracterizado porque al precondensado se le agrega un polifos-
fato de alquilo, obtenido por reacción de pentóxido de fósfo-
ro con un dialquiléter y/o un alcohol, en presencia de un ex-
ceso de los reactantes líquidos como disolvente orgánico.

25 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4,
caracterizado porque al precondensado se le agrega un polifos-
fato de alquilo, obtenido por reacción de pentóxido de fósfo-
ro con un dialquiléter y/o un alcohol, en presencia de un hi-
drocarburo clorado, como disolvente orgánico.

30 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6,
caracterizado porque al precondensado se le agrega un polifos-
fato de alquilo, obtenido por reacción de pentóxido de fósforo

con un dialquiléter y/o un alcohol a temperaturas entre 60 y 100°C.

5 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque al precondensado se le agrega un polifosfato de alquilo, obtenido por reacción de pentóxido de fósforo con un dialquiléter y/o un alcohol, a la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción.

10 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque al precondensado se le agrega el polifosfato de alquilo en forma de una solución en un alcohol inferior.

10.- Procedimiento para la obtención de resinas de aminoplasto, endurecibles bajo calor, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15 Esta Memoria consta de 22 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 MAR. 1976

CASSELLA FARBWERKE MAINKUR

AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GÓMEZ ACEBO Y MOYER
a. p. Firmado: L. Gómez Acebo