



ESPAÑA

452446

(19) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(21)	452.446	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	15.10.1976	

PATENTE DE INVENCION

(40) PRIORIDADES:		
(91) NUMERO	(92) FECHA	(93) PAIS
75 31489	15.10.1975	Francia
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08K, C08L	
(52) TITULO DE LA INVENCION		
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS AGENTES DE ENDURECIMIENTO PARA RESINAS FENOLICAS ALCALINAS.		
(71) SOLICITANTE (S)		
PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
25, boulevard de l'Amiral Bruix Paris 16 ème, FRANCIA.		
(72) INVENTOR (ES)		
(1) JEAN-CLAUDE BRIAL y (2) ANDRE LOZOWSKI, ambos de nacionalidad francesa.		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

LINE A - 4 MOD. 3108

UTILICISE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

CONCEDIDA

= 7 NOV. 1977

1 La presente invención se refiere a los agentes de endure
cimiento para resinas fenólicas y su utilización en la indus
tria de la madera, más particularmente con condensados alcal-
5 linos con miras a la fabricación de paneles de materias lig-
nocelulósicas. Estos agentes de endurecimiento o "acelerado-
res" permiten disminuir la duración de cocción y/o prensado
y mejorar las propiedades finales de los materiales así ela
borados.

10 Las resinas fenólicas utilizadas para la fabricación de
estos materiales son resoles solubles en agua y endurecibles
con el calor. Las mismas se producen de la condensación de
uno o varios fenoles tales como el resorcinol, los cresoles
los xilenoles, lo más corriente del fenol propiamente dicho
15 con un aldehído tal como acetaldehído, furfuraldehído, lo
más corriente formaldehído, en presencia de un hidróxido alcal-
lino, lo más corriente hidróxido sódico. La relación molar:
formaldehído/fenol se encuentra por lo general comprendida
entre 1,2/1 y 3/1, preferentemente entre 1,8/1 y 2,5/1. La
20 concentración de hidróxido sódico libre en la resina se en-
cuentra por lo general comprendida entre 5 y 12% con rela-
ción al peso de resina cuyo contenido en materias secas pue-
de variar entre 40 y 50%.

25 Los materiales (paneles de contrachapado, partículas o fi-
bras y estratificados) obtenidos por encoladura o aglomera-
ción en caliente de materias lignocelulósicas (maderas chapa-
das, virutas, fibras, aserrín, polvo de madera) con estas resinas
fenólicas en unas condiciones bien conocidas presentan unas
propiedades de resistencia al envejecimiento, a las intempe-
ries y particularmente a una fuerte humedad, más elevadas que
30 las de los materiales del mismo tipo elaborados con las resi

1 nas aminoplastos (colas urea-formol, melamina-urea-formol, etc.)

5 Se sabe que se pueden mejorar aún las propiedades de estos materiales, principalmente las de los paneles de partículas o de fibras, asociando a la resina fenólica utilizada como ligante una pequeña cantidad de una o varias sustancias que favorecen su gelificación y su reticulación en caliente, en presencia o no del material a encolar. El empleo de estas sustancias, llamadas corrientemente endurecedores o aceleradores, en la mezcla adhesiva o dispersadas en los materiales antes o después de la encoladura, permite disminuir el tiempo de cocción y/o de prensado, lo cual constituye una ventaja económica apreciable, conservando o incluso mejorando las propiedades mecánicas finales de los paneles.

15 Como sustancias utilizadas a éste efecto, se puede citar el paraformaldehído, algunos ácidos minerales como el ácido clorhídrico, sulfúrico o fosfórico, u orgánicos como el ácido p-toluen-sulfónico, los óxidos de cromo o de manganeso, los carbonatos minerales y orgánicos como los carbonatos de sodio, potasio, etileno o propileno (patente francesa 20 1.550.847 y DT-OS 1.653.266), las lactonas como la γ -butirolactona y la valerolactona (patente DT 1.065.605), el formiato de metilo, la epíclorhidrina y la formamida, sola (patente francesa 2.009.474) o en mezcla con las lactonas y el carbonato de etileno (patente francesa 2.128.472.).

25 La eficacia de estas sustancias se supone habitualmente midiendo el tiempo de gelificación, por ejemplo a 100°C, de la mezcla resina-endurecedor. De acuerdo con la naturaleza del producto empleado, a razón de 1 a 10 partes de endurecedor por 100 partes de resina formofenólica, se obtienen por 30 lo general tiempos de gelificación de 1,5 a 10 veces infe-

1 riores a los obtenidos calentando la misma cantidad de resina sola en las mismas condiciones.

5 La aceleración del proceso de reticulación, cuyo desarrollo en caliente y/o bajo presión, en presencia de materiales lignocelulósicos, probablemente no es idéntica a la que tiene lugar en las condiciones de los ensayos de medición de los tiempos de gel, no constituye sin embargo un criterio suficiente para apreciar correctamente la eficacia de un endurecedor. En efecto, algunas sustancias que reducen el tiempo de gelificación de forma significativa, conducen sin embargo a la obtención de paneles cuyas características mecánicas están degradadas con relación a las de los paneles similares, realizados en las mismas condiciones de realización, pero sin "acelerador". Es particularmente el caso del formiato de metilo y del carbonato de amonio lo que permiten reducir considerablemente el tiempo de gelificación, pero obteniéndose paneles que, bajo el efecto de la humedad, se hinchan y pierden rápidamente sus propiedades mecánicas iniciales.

10
15
20 En la mayoría de los casos, la mezcla adhesiva "activada", preparada mediante adición de una o varias sustancias aceleradoras, presenta una evolución rápida de su viscosidad y una duración muy reducida con relación a la de la mezcla adhesiva que no contiene acelerador. Esto constituye un inconveniente importante para una explotación industrial racional.

25
30 Además, algunas de las sustancias enumeradas anteriormente, principalmente las lactonas, ciertos ácidos orgánicos y los carbonatos de etileno o de propileno, no se pueden utilizar tal cual porque son poco solubles en las solu-

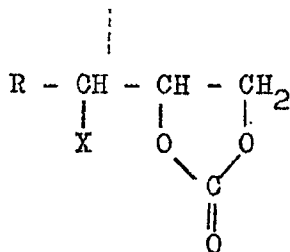
1 ciones acuosas de resina o incluso porque crean al ponerse
en contacto con la resina aglomerados de gel extremadamente
difíciles de reabsorber por agitación.

5 Algunas veces se ha podido remediar estos inconvenien-
tes utilizando mezclas de sustancias aceleradoras, unas per-
mitiendo atenuar por dilución los inconvenientes de las otras.
Así, por ejemplo, en la patente francesa 2.128.472, la for-
mamida, que tiene por sí misma un carácter endurecedor, está
asociada con ésteres, lactonas o carbonatos. De igual modo,
10 si las sustancias que se desean utilizar son suficientemen-
te miscibles en agua, se pueden utilizar simplemente las so-
luciones comerciales acuosas de formaldehído, estables a tem-
peratura ambiente, como en la solicitud alemana 2.363.782,
donde el carbonato de propileno se utiliza en solución en el
15 formol. Sin embargo, no se pueden utilizar soluciones más
concentradas de formol debido a su escasa estabilidad a tem-
peratura ambiente; los polímeros del formol precipitan rápi-
damente y proporcionan un producto heterogéneo inutilizable.
Ahora bien, sería interesante poder utilizar soluciones que
20 contienen el menor contenido posible de agua ya que es cono-
cido que no se puede sobrepasar un porcentaje máximo de hume-
dad para los materiales encolados.

La invención tiene pues por objeto la preparación
de aceleradores que permiten evitar todos los inconvenientes
25 citados más arriba y que se muestran muy eficaces para mejorar
las propiedades mecánicas finales o bajar de modo importante
la duración de la cocción y del prensado.

Ahora se ha encontrado que se obtienen tales acele-
radores haciendo reaccionar de 5 a 50 partes en peso de una
30 α -halogeno-4-alquil-1,3-dioxolan-2-ona de fórmula general:

1



5

en donde X representa un átomo de halógeno, preferentemente cloro o bromo y R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, tal como metilo, etilo o isopropilo, con 50 a 95 partes en peso de formol concentrado.

10

Por formol concentrado, se entiende una solución acuosa de formaldehído que contiene de 36 a 50% en peso de formaldehído, preferentemente del 40 al 46%. Estas soluciones acuosas concentradas de formaldehído, cuyo pH varía habitualmente entre 2,5 y 4, no son estables a temperatura ambiente. Preferentemente se utilizan de 20 a 40 partes en peso de compuesto de fórmula (I) por 60-80 partes en peso de formol concentrado.

15

20

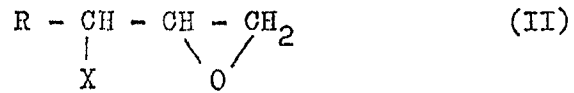
25

30

La reacción del compuesto de fórmula (I) con el formol concentrado puede efectuarse a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y la temperatura de ebullición de la mezcla reaccional, o incluso a una temperatura más elevada operando bajo presión. La duración de la reacción puede igualmente variar dentro de amplios límites de acuerdo con las otras condiciones operatorias. Puede durar de 30 minutos bajo presión hasta 48 horas a temperatura ambiente. Sin embargo, por razones económicas, resulta ventajoso operar en ebullición, siendo entonces la duración de la reacción de 1 a 6 horas, y de preferencia entre 1 y 2 horas. La reacción se termina cuando una toma de ensayo, enfriada a temperatura ambiente, permanece homogénea.

Los compuestos de fórmula (I) pueden prepararse

1 haciendo reaccionar a 100°C dióxido de carbono sobre un epóxido de 3-halogenoalquileno de fórmula:



5 en presencia de un catalizador tal como la trifenilfosfina. Esta reacción se efectúa ventajosamente a presión atmosférica en una columna revestida. Se obtiene un producto bruto que contiene más del 80% del compuesto de fórmula (I), estando el resto constituido por el compuesto de fórmula (II) no transformado y por productos secundarios que resultan de su isomerización o de su transposición. En lugar de aislar por los métodos habituales el compuesto de fórmula (I) de este producto bruto, es posible e incluso ventajoso utilizar directamente este producto bruto en la reacción con el formol concentrado.

10

15

Los aceleradores de acuerdo con el invento son productos líquidos homogéneos, estables a temperatura ambiente y perfectamente miscibles con las resinas fenólicas alcalinas.

20 Los aceleradores de acuerdo con el invento pueden utilizarse a razón de 1 a 20 partes en peso, preferentemente de 2 a 8 partes, por 100 partes de ligante fenólico (solución alcalina). Las mezclas adhesivas obtenidas presentan una evolución de viscosidad muy pequeña con relación a la de las mezclas adhesivas que contienen otros aceleradores conocidos.

25 La utilización de mezclas adhesivas con los aceleradores de acuerdo con el invento para la fabricación de paneles de madera, particularmente de paneles de partículas, permite reducir la duración de prensado y cocción, conduciendo a la obtención

30 de materiales que tienen excelentes propiedades mecánicas.

1 Los siguientes ejemplos ilustran el invento sin limitarlo. Las partes y porcentajes indicados son en peso, salvo indicación contraria.

EJEMPLO 1

5 En una columna con una capacidad de 250 partes en volumen, cubierta de anillos de Raschig y provista de termotato a 100°C, se introduce una mezcla de 210 partes de epíclorhidrina (1-cloro-2,3-epoxipropano) y 6,3 partes de trifenilfosfina. Se introduce a continuación por la parte inferior
10 9000 partes en volumen/hora de dióxido de carbono y continúa el grado de avance de la reacción midiendo el índice de refracción (n_D^{20} inicial = 1,440) y/o la densidad (d_4^{20} inicial = 1,20) de la mezcla reaccional. Después de 6 horas de reacción, el índice de refracción y la densidad presentan un valor estacionario igual a 1,475 y 1,43 respectivamente. El
15 rendimiento de 4-clorometil-1,3-dioxonan-2-ona es entonces igual al 85% para una conversión global de epíclorhidrina del 92%.

20 Se somete a reflujo (100°C) durante 2 horas una mezcla constituida por 20 partes del producto obtenido en el párrafo anterior y 80 partes de una solución acuosa de formaldehído al 44%. Se obtiene así un acelerador de acuerdo con el invento.

25 Contrariamente a las mezclas constituidas por 80 partes de formol al 44% y 20 partes de carbonato de propileno o de butirolactona que, después de algunas horas de almacenamiento, incluso a temperatura ambiente, presentan un precipitado blanco formado por polímeros de formol, el acelerador de acuerdo con el invento permanece claro a 20°C. Su densidad y su índice de refracción, medidos a 20°C, son respec-
30

1 tivamente iguales a 1,174 y 1,399.

EJEMPLO 2

5 Haciendo reaccionar a 90°C durante 5 horas una mezcla acuosa de fenol (1 mol), formaldehido (2,2 moles) e hidróxido de sodio (0,8 moles), se prepara una solución alcalina de resina formofenólica que tiene una viscosidad a 20°C de 500 cP, un contenido en materias secas del 47% y un contenido de hidróxido sódico libre del 8%.

10 A 100 partes de esta solución alcalina de resina formofenólica, se añaden 8 partes de los aceleradores siguientes:

A: Mezcla recién preparada de 20 partes de butirolactona y 80 partes de formol al 44%.

B: Mezcla recién preparada de 20 partes de carbonato de propileno y 80 partes de formol al 44%.

15 C: Acelerador de acuerdo con el invento (Ejemplo 1).

A continuación se mide a 20°C la viscosidad inicial de las mezclas adhesivas así obtenidas y su evolución a temperatura ambiente con el transcurso del tiempo. Los resultados se reagrupan en la tabla siguiente:

20

Producto añadido	Viscosidad (en cP) a 20°C después de:		
	0 horas	3 horas	6 horas
A	1 245	1 675	2 115
B	2 560	2 950	4 880
C	980	1 180	1 520

25

Se puede observar que la viscosidad inicial y su variación son mucho más bajas con el acelerador C de acuerdo con el invento. La duración de las mezclas adhesivas que contienen este acelerador es netamente superior a la de las mezclas adhesivas que contienen los aceleradores A y B. Esto resulta sorprendente, dado que la adición de 4-clorometil-

30

1 1,3-dioxolan-2-ona (clorometilcarbonato de etileno) a las resinas fenólicas alcalinas provoca la formación de geles locales y trae consigo en frío una gelificación rápida de la resina.

5 EJEMPLO 3

A 100 partes de la solución alcalina de resina formofenólica descrita en el primer párrafo del ejemplo 2, se añaden 6 partes de los aceleradores siguientes:

A : Ver Ejemplo 2

10 B : id.

C : Id.

D : Formamida

E : Solución acuosa al 50% de carbonato potásico

15 F : 4-clorometil-1,3-dioxolan-2-ona (53 partes)
+ isopropanol (47 partes)

G : Carbonato de propileno (40 partes) + isopropanol (60 partes).

20 La tabla siguiente indica el tiempo de gelificación, medido a 100°C, de las mezclas así obtenidas, en comparación con el de un testigo sin acelerador.

Tiempo de gelificación

	Acelerador A	21 mn	30 seg.
	Acelerador B	17 mn	
	Acelerador C	19 mn	
25	Acelerador D	5 mn	
	Acelerador E	34 mn	
	Acelerador F	7 mn	30 seg.
	Acelerador G	13 mn	
	Testigo sin acelerador	37 mn	
30	Isopropanol (55p.)+ agua (45p.)	39 mn	

1 EJEMPLO 4

5 Se fabrican paneles de 20 mm de espesor, constituidos por tres capas de virutas de madera, obteniéndose las capas externas con virutas finas de álamo al 6% de humedad y la capa interna con virutas gruesas de okumé al 5% de humedad.

10 La encoladura de las virutas se realiza por pulverización de una mezcla adhesiva de tal modo que las virutas encoladas contengan aproximadamente el 8% de ligante seco con relación al peso de madera seca y que presenten una humedad media de aproximadamente el 13%. La mezcla adhesiva esta compuesta por 100 partes de la solución alcalina de resina formofenólicas descrita en el primer párrafo del Ejemplo 2, 18 partes de parafina hidrófuga al 50% y, eventualmente, 4 a 6 partes de acelerador.

15 La torta se conforma superponiendo una capa de virutas finas, una capa de virutas gruesas y una nueva capa de virutas finas, se pegan, de modo que exista en el conjunto el 25% de virutas finas por el 75% de virutas gruesas y que se obtengan después de la cocción paneles con una densidad media comprendida entre 0,650 y 0,680.

20 La torta se cuece a continuación a 150°C bajo una prensa calentadora, a la presión máxima de 25 Kg/cm², efectuando al cabo de un minuto una fase de descompresión de 10 segundos para permitir la salida de vapor de agua. El tiempo total de prensado varia de 6 a 8 mm según sea el tiempo de base elegido, de 18 segundos/mm o de 24 segundos/mm. A la salida de la prensa, los paneles se colocan verticalmente para evitar cualquier efecto de pila y se dejan estabilizar a temperatura ambiente durante 24 horas.

25

30

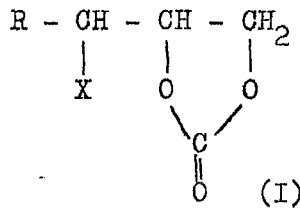
1 Los paneles así elaborados han sido sometidos a las pruebas de las normas francesas CTB-H y NF B 51262 de Septiembre de 1972, siendo ésta última relativa a la resistencia a la tracción según el ciclo V_{100} . Los resultados obtenidos, que son la media de 10 medidas, han sido recogidos en la tabla siguiente."

	ACELERADOR	-	-	E	D	B	A	C
10	Porcentaje en peso de acelerador en la mezcla adhesiva.	0	0	6	6	4	4	4
	Factor de prensado (segundos/mm)	24	18	18	18	18	18	18
	<u>Características de los paneles</u>							
15	Densidad	0,665	0,655	0,670	0,667	0,668	0,670	0,667
	Resistencia a la tracción transversal V_{20} (Kg/cm ²)	5,05	4,25	5,76	5,10	5,85	6,10	6,20
20	Resistencia a la tracción transversal después del ciclo V_{100} (Kg/cm ²)	1,20	0,53	2,14	1,77	2,41	2,55	2,65
	Resistencia a la flexión V_{20} (Kg/cm ²)	202	185	205	212	199	215	235
	Resistencia a la flexión después del ciclo V_{100} (Kg/cm ²)	100	90	95	105	102	106	114
25	Hinchado con agua fría después de 24 horas de inmersión (% en espesor)	5,10	6,05	4,81	4,92	4,80	4,85	4,75
	Absorción de agua después de 24 horas de inmersión (% en peso)	29,5	32,8	28,4	29,1	28,0	28,2	28,7

30 En resumen la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para la preparación de nuevos agentes de endurecimiento para resinas fenólicas alcalinas, caracterizado porque se hacen reaccionar de 5 a 50 partes en peso de una α -halogeno-4-alkil-1,3-dioxolan-2-ona de fórmula general:



en donde X representa un átomo de halógeno y R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, con 50 a 95 partes en peso de formol concentrado.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde se emplean de 20 a 40 partes en peso de compuesto de fórmula (I) y 60 a 80 partes en peso de formol concentrado.

3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, donde se utiliza formol conteniendo del 40 al 46% en peso de formaldehído.

4.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, donde X es un átomo de cloro o de bromo.

5.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, donde R es un grupo metilo, etilo o isopropilo.

6.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, donde la reacción se realiza a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y la temperatura de ebullición de la mezcla reaccionante, o una temperatura más elevada, bajo presión.

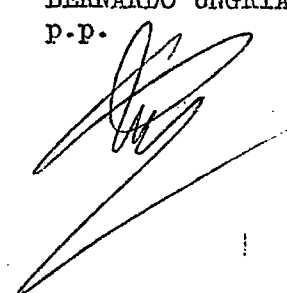
1 7.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la mezcla reaccionante se mantiene en ebullición a la presión atmosférica durante 1 a 6 horas, preferentemente de 1 a 2 horas.

5 8.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en las cuales el compuesto de fórmula (I) es la 4-clorometil-1,3-dioxolan-2-ona.

10 9.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS AGENTES DE ENDURECIMIENTO PARA RESINAS FENOLICAS ALCALINAS.

15 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de catorce páginas mecanografiadas.

Madrid, 15 Octubre 1.976
BERNARDO UNGRIA
P.P.



20

25

30