

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de Patentes con las características que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

5 MAR. 1979

NUMERO

FECHA DE PRESENTACION

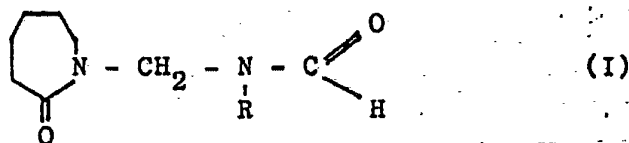
13 DIC. 1978

A1

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 27 55 589.1	14 diciembre 1977	República Federal Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08L D06N D21H	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN AMINOPLASTO MODIFICADO.		
71 SOLICITANTE (ES)		
CASSELLA AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
6000 Frankfurt a.M.-Fechenheim Hanauer Landstrasse 526, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Steffen Piesch, Peter Dörries, Alfons Wolf.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO y POMBO.		

La invención se refiere a productos de condensación de ϵ -caprolactama, formaldehído y formamida, especialmente a los compuestos de ϵ -caprolactama N-sustituídos de fórmula general



5 donde significa hidrógeno o $-\text{CH}_2\text{OH}$, y a procedimientos para su obtención. Además, la invención se refiere a aminoplastos que contienen los productos de condensación de ϵ -caprolactama, formaldehído y formamida como componentes de modificación y a procedimientos para la obtención de los aminoplastos modificados.

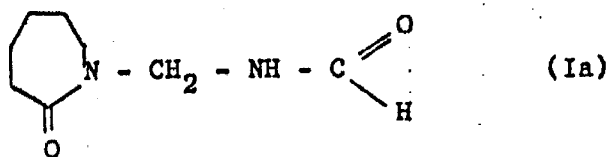
10 Los aminoplastos modificados son, según la presente invención, excelentemente adecuados como resinas de impregnación para la impregnación de bandas de papel y de tejido que se emplean para la fabricación de materiales de madera y materiales en capas recubiertos.

15 Los productos de condensación se obtienen de ϵ -caprolactama, formaldehído y formamida. Convenientemente se hace reaccionar en la reacción primeramente la formamida con el formaldehído en presencia de una base, normalmente en presencia de un hidróxido alcalino o carbonato alcalino, durante 4 hasta 15 horas, convenientemente bajo agitación, a temperaturas de unos 70 hasta 90°C. A continuación, la
20 mezcla de reacción se pone ácida, por ejemplo, mediante adición de hidrogenosulfato potásico, y se agrega la ϵ -caprolactama, y el preparado se calienta a continuación a 100 hasta 135°C y el agua que se forma durante la condensación se separa por destilación. Convenientemente se separa el agua por destilación azeotrópica y/o bajo presión
25 más reducida. Para la destilación azeotrópica es necesaria la adición de un medio de arrastre, tal como por ejemplo, tolueno, al preparado. Para la destilación bajo presión más reducida se pueden emplear, por

ejemplo, presiones de 10 hasta 500 mbar, especialmente 100 hasta 350 mbar. Es ventajoso emplear una depresión de manera que la temperatura de la mezcla de reacción no sobrepase los 135°C. La ϵ -caprolactama se puede emplear también ya al comienzo de la reacción junto con el formaldehído y la formamida, pero participa en la reacción solo después de haberse acidificado el preparado.

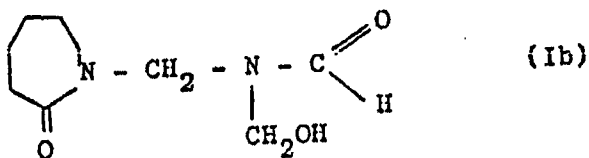
El formaldehído necesario se emplea convenientemente en forma libre de agua, es decir, por ejemplo, como paraformaldehído (polioximetileno) ó trioxano. También es posible emplear formaldehído gaseoso. Asimismo se pueden emplear soluciones lo más concentradas posible de formaldehído en disolventes orgánicos, que tengan un comportamiento neutro en la reacción, o en agua. El empleo de soluciones exige, sin embargo, la ulterior separación por destilación del disolvente.

Para la obtención de la N-(formilaminometil)- ϵ -caprolactama de fórmula Ia



(R = H en la fórmula I) se emplean los compuestos de partida en una proporción molar ϵ -caprolactama:formaldehído:formamida de 1:1:1.

Para la obtención de la N-(N'-formil-N'-hidroximetil-aminometil)- ϵ -caprolactama de fórmula Ib



(R = -CH₂OH en la fórmula I) se emplean los compuestos de partida en una proporción molar ϵ -caprolactama:formaldehído:formamida de 1:2:1.

Después de separar por destilación el agua que se forma en la reacción se elimina por destilación el medio de arrastre en caso dado existente. Se obtienen, en rendimiento prácticamente cuantitativo, los compuestos de fórmula I en forma de aceites incoloros. Los compuestos de fórmula Ia se pueden purificar por destilación en vacío.

El compuesto de fórmula Ib se puede obtener también por metilolización de la N-(formilaminometil)- ϵ -caprolactama de fórmula Ia, así como por reacción de bis-(hidroximetil)-formamida con ϵ -caprolactama. Para la modificación de los aminoplastos se pueden utilizar también los productos en bruto que se obtienen en la obtención de los compuestos de fórmula general I. También son adecuados los productos en bruto de las mezclas de los compuestos Ia y Ib. La eficacia de los compuestos de fórmula general I en la modificación de los aminoplastos es tan grande que es suficiente preparar una mezcla de los compuestos de fórmula general I con otros productos de reacción de caprolactama y formaldehído o bien formaldehído y formamida. Tales mezclas se obtienen si en procedimiento mencionado para la obtención del compuesto I los productos de partida se emplean en una proporción molar de ϵ -caprolactama:formaldehído:formamida de 1:a:b, donde a es un número de 1 hasta 20 y b es un número de 1 hasta 19 y a y b se seleccionan de manera que el cociente $\frac{a}{b+1} = 0,5$ hasta 1. Los números a y b no necesitan aquí forzosamente números enteros. También las mezclas aquí obtenidas se pueden utilizar en forma de sus productos en bruto para la modificación de los aminoplastos. Los productos en bruto representan aceites incoloros que no cristalizan y que son solubles en agua. Estas soluciones acuosas se pueden emplear, al igual que las soluciones acuosas de los compuestos de fórmula general I, asimismo para la modificación de los aminoplastos.

Los aminoplastos son productos resinosos y sus soluciones, que se forman por condensación de compuestos conteniendo grupos

amino o imino, los así llamados formadores de aminoplasto, y compuestos de carbonilo y en caso dado un alcohol inferior. La reacción entre los formadores de aminoplasto, los compuestos de carbonilo y, en caso dado, el alcohol, se efectúa hasta que los productos aún se mantengan solubles y fundibles. Tan pronto como se haya alcanzado este estado se interrumpe la condensación, por ejemplo, por enfriamiento y ajuste a un pH ligeramente alcalino de la mezcla de reacción. Los aminoplastos no terminados de condensar (también llamados precondensados de aminoplasto) así obtenidos, se emplean en forma de sus soluciones acuosas, especialmente como resinas de impregnación, en la industria de los materiales prensados en capas y para el ennoblecimiento de las superficies de los materiales de madera.

En el ennoblecimiento de las superficies de materiales de madera se aplica sobre las placas de fibras de madera o placas de virutas de madera una capa de decoración o bien de protección laminando bandas de papel o bien de tejido decorativas, impregnadas con aminoplastos adecuados, preferentemente resinas de melamina, con un contenido de humedad residual determinado sobre las placas del material de madera por termoendurecimiento. La fuerza de presión puede ascender aquí a unos 10 hasta 100 bar ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} \approx 1 \text{ kg/cm}^2$) y la temperatura a 120 hasta 180°C. Durante el proceso de prensado se endurece el aminoplasto y une la banda de papel, o bien de tejido, con la placa del material de madera. En forma similar se pueden fabricar materiales en capas con superficie decorativa o bien protectora. Aquí se prensa la banda decorativa impregnada de resina de aminoplasto por termoendurecimiento sobre varias capas de papeles de estraza impregnados de resina fenólica. Las fuerzas de presión se encuentran aquí en la zona desde unos 50 hasta 150 bar, mientras las temperaturas de presión ascienden, como en recubrimiento decorativo de los materiales de madera, a unos 120 hasta 180°C. Para aumentar la resistencia a los arañazos

y a la abrasión se coloca antes del prensado sobre la banda decorativa un papel transparente, impregnado de resina de aminoplasto, así llamado papel "overlay". Entre la banda decorativa y el núcleo se emplea algunas veces también un papel de barrera y en el dorso un papel de contra-tiro. Para la impregnación de la banda "overlay" y la banda de decoración se emplean preferentemente las resinas de melamina-formaldehído. También para el ennoblecimiento de las superficies de los materiales de madera se pueden emplear papeles "overlay" y de barrera.

Los materiales de madera y los materiales en capas recubiertos se destacan por sus buenas propiedades químicas y físicas. Los aminoplastos no elastificados, empleados para la impregnación de las bandas de papel o bien de tejido previstas para la capa de decoración o bien de protección, tienen, sin embargo, en estado endurecido solo una elasticidad reducida, por lo que las superficies obtenidas con estas resinas tienden a la formación de grietas.

No han faltado ensayos para eliminar o reducir la falta de elasticidad de la capa decorativa mediante aditivos a las resinas de impregnación. En especial se han recomendado como aditivos los polialcoholes, sorbita y azúcar, así como las sulfonamidas aromáticas. Al agregar polialcoholes o azúcares resulta sin embargo insuficiente la resistencia al agua de las resinas endurecidas si la elasticidad ha de ser suficiente. Las sulfonamidas solas no son suficientes para lograr una buena elasticidad.

En la elaboración de los aminoplastos se presenta una transición de los condensados de aminoplastos solubles y fundibles a productos no fundibles e insolubles. Durante este endurecimiento se presenta una reticulación. La velocidad de esta reacción de reticulación es sin embargo, también a temperaturas de elaboración más elevadas, demasiado reducida para los procesos de aplicación industrial y, por lo tanto, se ha de acelerar mediante la adición de así llamados

endurecedores. Como endurecedores se emplean compuestos de reacción ácida y/o disociadores de ácido. Tales endurecedores son, por ejemplo, las sales de amonio o de amina, por ejemplo, cloruro amónico, rodanuro amónico, hidrocioruro de etanolamina o ácidos orgánicos fuertes, tales como, por ejemplo, ácido p-toluenosulfónico. Al emplear ácidos libres o sales de reacción fuertemente ácida se presentan para la resina de aminoplasto unos tiempos de procesamiento relativamente reducidos, con lo cual se perjudica la elaboración.

Con una adición de caprolactama como agente modificador para la elevación de la elasticidad de las superficies terminadas se le pueden agregar a las resinas de impregnación cantidades de endurecedor relativamente altas y lograr así, sin embargo, una duración de uso suficientemente larga antes del empleo. Resultan sin embargo insatisfactorias la reserva de elasticidad no muy buena, la reducida resistencia al agua y un brillo desigual de las superficies así obtenidas.

Las resinas de impregnación que son adecuadas para la adición de grandes cantidades de endurecedor o de aditivos aceleradores del endurecimiento, y por lo tanto para un endurecimiento o bien elaboración especialmente rápida, se denominan en el más amplio sentido de la palabra como "resinas de compás corto" y han conquistado en breve tiempo un gran mercado.

Ya es conocido (Publicación alemana DOS 21 49 970) que se puede eliminar la formación de grietas en la superficie de los materiales de madera y materiales prensados en capas, o bien elevar su elasticidad, si las bandas de papel o bien de tejido previstas para la capa de decoración o bien de protección, se impregnan con resina de aminoplasto modificada con metilénbisformamida y a continuación se laminan en forma en sí conocida sobre placas de material de madera o se elaboran a un material prensado en capas. También al emplear resi-

nas de aminoplastos modificadas con metilénbisformamida, como así llamadas resinas de compás corto, se presenta el desarrollo de un brillo mas igualado en las superficies bonificadas. En la práctica se ha demostrado, sin embargo, que después de un almacenamiento mas largo las resinas de aminoplasto modificadas con metilénbisformamida pierden 5 parcialmente de nuevo sus ventajas técnicas de aplicación, en especial la estabilidad a la formación de grietas.

En el ennoblecimiento de las superficies de materiales de madera y en la preparación de materiales en capas se pueden obtener 10 superficies impecables utilizando una resina de aminoplasto suficientemente estable al almacenamiento si la banda de papel o bien de tejido prevista para la capa decorativa o bien de protección se impregna con uno de los aminoplastos que se ha modificado con un compuesto según la presente invención y a continuación se lamina en forma en si 15 conocida sobre la placa de material de madera o se elabora a un material en capas.

El aminoplasto modificado con un compuesto según la presente invención tiene normalmente, referido al contenido en sólidos de la resina terminada, un contenido de un 0,5 hasta un 40 % en peso, 20 preferentemente un 2,5 hasta 15 % en peso, de un compuesto de fórmula general I, o de un producto de condensación de ϵ -caprolactama:formaldehido:formamida = 1:a:b, donde a es un número de 1 hasta 20 y b es un número de 1 hasta 19 y donde a y b se han seleccionado de manera que el cociente $\frac{a}{b+1}$ sea de 0,5 hasta 1. Prácticamente se efectúa la 25 modificación de un aminoplasto con un compuesto según la presente invención condensando un formador de aminoplasto en forma en si conocida con un compuesto carbonilo y, en caso dado, ulterior agentes de modificación, tales como alcoholes hidrosolubles, y antes, o durante, o después de la condensación se agrega un compuesto según la presente 30 invención o un producto de condensación de ϵ -caprolactama, formalde-

hido y formamida en la proporción molar ϵ -caprolactama:formaldehido:formamida de 1:a:b, donde a es un número de 1 hasta 20 y b es un número de 1 hasta 19 y a y b se seleccionan de manera que el cociente $\frac{a}{b+1}$ sea de 0,5 hasta 1, preferentemente 1:(1 hasta 2).

5 Como productos de partida para la obtención de los aminoplastos entran en consideración los conocidos formadores de aminoplasto, tales como, por ejemplo, úrea, tiourea, diciandiamida, guanaminas, tales como aceto- o benzoguanamina, especialmente sin embargo, melamina y los compuestos carbonilo conocidos para la condensación con
10 formadores de aminoplasto, estos son, los aldehidos aromáticos y cetonas, tales como, por ejemplo, acetaldehido, butiraldehido, i-butiraldehido, acetona, metiltilcetona, etc., especialmente, sin embargo, formaldehido. También se pueden emplear para la obtención del aminoplasto las mezclas de formadores de aminoplasto y/o de compuestos de
15 carbonilo. Tienen especial preferencia los productos de condensación de melamina-formaldehido, pero para la obtención de las resinas según la presente invención también se han acreditado los condensados mixtos de formaldehido, melamina y otros formadores de aminoplasto, especialmente úrea, así como las mezclas de condensados de melamina-
20 formaldehido y los productos de condensación de formaldehido y otros formadores de aminoplasto, especialmente úrea.

El agente modificador se puede agregar también en forma de soluciones acuosas. Al emplear un producto de condensación ϵ -caprolactama:formaldehido:formamida = 1:1:1, o bien del compuesto
25 Ia, se efectúa la adición convenientemente hacia finales de la condensación, mejor aún terminada la condensación a la solución de resina enfriada. También es posible agregar una parte del agente modificador ya al comienzo de la condensación de la resina y el resto durante o después de la condensación. En caso de emplearse un producto de condensación con la proporción molar ϵ -caprolactama:formaldehido:formamida
30

de 1:2:1, o bien el compuesto Ib, es conveniente preparar primeramente el producto de condensación de ϵ -caprolactama, formaldehído y formamida y después de agregar a continuación el formador de aminoplasto y el compuesto de carbonilo efectuar la condensación de la resina. Si se efectúa la adición del producto de condensación ϵ -caprolactama:formaldehído:formamida antes o durante la condensación de la resina, entonces reaccionar normalmente como mínimo una parte con los formadores de resina.

Terminada la condensación de aminoplasto se le pueden agregar a los aminoplastos modificados también endurecedores o bien aceleradores del endurecimiento, por ejemplo, sales de ácidos orgánicos débiles hasta fuertes, por ejemplo, acetato de dietanolamina, hidrocloreuro de etanolamina, acetato de etilendiamina, rodanuro amónico, lactato amónico o fosfato de etilendiamina, para acelerar el endurecimiento sin que por ello se empeore la elasticidad de los revestimientos.

En la obtención de las resinas se pueden agregar además también otros agentes modificadores, tales como mono- o dialcoholes hidrosolubles, por ejemplo, metanol, etanol, etilenglicol, etilendiglicol, además, pentaerotríta, carbamatos, tales como, por ejemplo, metilcarbamato, metoxietilcarbamato, sales del ácido maléico o fumaramida, azúcar, sorbita, sales del ácido amidosulfónico, amidas del ácido sulfónico aromáticas y similares.

En la obtención de las resinas se realiza la condensación, como es usual, solo hasta que las resinas se mantengan aún solubles y fundibles. Aquí se condensará por regla general hasta una diluibilidad en agua limitada. En algunos casos, por ejemplo, al agregar cantidades mayores de las sales del ácido amidosulfónico, pueden las resinas obtenidas ser también ilimitadamente solubles en agua. Para determinar la diluibilidad en agua se titra una muestra de la resina

con agua a 20°C. Por ejemplo, la indicación "diluibilidad en agua 1 : X" significa que 1 cc de resina a 20°C puede recoger X cc de agua sin que se presente enturbiamiento. Indicaciones sobre la realización de la condensación para la obtención de aminoplasto figuran, por ejemplo, en Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 1ª edición, vol. 1 (1947), 756 - 759; Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie", tomo XIV/2, "Makromolekulare Stoffe" parte 2, 1963, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, especialmente en las páginas 346 hasta 357 (Condensados de úrea), páginas 357 hasta 371 (Condensados de melamina), páginas 382 hasta 388 (Productos de condensación de diciandiamidas y guanidina); John F. Blais "Amino Resins" Reinhold Publishing Corp., New York (1959), páginas 26 hasta 53; C.P. Vale "Aminoplastics" Cleaver Hume Press Ltd., Londres (1950), páginas 12 hasta 87; Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 7 (1973), páginas 403 hasta 414.

La obtención de las placas de material de madera recubiertas decorativamente empleando los aminoplastos de la presente invención se efectúa impregnando la banda de papel o bien de tejido con uno de los aminoplastos de la presente invención y continuando la elaboración en forma en sí conocida. La banda de papel o bien de tejido impregnada y secada se prensa sobre la placa de material de madera preparada a presiones de unos 10 has a 100 bar y temperaturas de unos 120 hasta 180°C, empleándose para el prensado ventajosamente prensas de varios pisos. En forma análoga se pueden preparar, al emplear bandas soporte impregnadas con resinas fenólicas, en lugar de placas de material de madera, materiales en capas, empleándose fuerzas de presión de unos 50 hasta 150 bar y temperaturas de unos 120 hasta 180°C.

Indicaciones sobre la obtención de placas de material de madera recubiertas y de materiales en capas se encuentran en John F. Blais, loc. cit., páginas 122 - 138; C.P. Vale, loc. cit., páginas

209 - 214, y Ullmann loc. cit., páginas 417 - 418.

Los materiales en capas y los materiales de madera recu-
biertos obtenidos empleando los aminoplastos modificados con los com-
puestos de la presente invención muestran un alto brillo igualado, un
5 endurecimiento impecable y alta elasticidad y cumplen también las de-
más exigencias impuestas a una superficie impecable. Los aminoplastos
son estables al almacenamiento, es decir, los destacados resultados
que se presentan en la elaboración de los aminoplastos se mantienen
durante toda la vida de la resina. Resultados especialmente buenos se
10 logran al emplear el compuesto de fórmula Ia para la obtención de los
aminoplastos. También al emplear el compuesto de fórmula Ib se logran
resultados muy buenos. Los compuestos de fórmula Ia y Ib se pueden em-
plear también en forma impura o en forma de mezclas, por ejemplo, en
forma de un producto de condensación de ϵ -caprolactama:formaldehido:
15 formamida = 1:1:1 ó 1:2:1 ó 1:(1 hasta 2):1. Si en la preparación
del agente de modificación se emplea ϵ -caprolactama:formaldehido:for-
mamida = 1:a:b y aquí se utilizan mas de 1 mol de formamida, entonces
se forman mezclas en las cuales los compuestos de fórmula Ia y/o Ib
están contenidos junto con otros productos de reacción, por ejemplo,
20 formamida y formaldehido o bien ϵ -caprolactama y formaldehido. Bajo
condiciones adecuadas la mezcla puede conteher, por ejemplo, también
metilenbisformamida. Contrario a los aminoplastos que están modifica-
dos con metilenbisformamida mantienen los aminoplastos modificados con
los compuestos de la presente invención, o con las mezclas menciona-
25 das, sus buenas propiedades durante toda su duración de vida. Los ami-
noplastos modificados son también excelentemente adecuados como "resi-
nas de compás corto" y, además, son ampliamente insensibles a los so-
bre-endurecimientos, tal y como se pueden presentar en la práctica,
por ejemplo, por tiempos de residencia en la prensa prolongados y/o
30 temperaturas de prensado mas elevadas.

La alta elasticidad superficial de los materiales en capas y los materiales de madera recubiertos obtenida con los mencionados aminoplastos modificados es responsable, por ejemplo, de que en la comprobación de la tendencia a la formación de grietas según DIN 53 799 de Mayo 1975, Cifra 4.7.1 (Materiales de capas), o bien 4.7.2 (Materiales de madera recubiertos) donde las muestras se almacenan durante 20 horas a 80°C, no se presenten ninguna grieta. (Esta determinación de la propensidad a la formación de grietas se denomina a continuación "temperación" o bien "comprobación del temperado"). Tampoco con una elevación de la temperatura a 90°C se presentan en la mayoría de casos grieta alguna. Los compuestos según la presente invención, de fórmula I, y los productos de condensación de ϵ -caprolactama:formaldehído:formamida = 1:a:b, donde a representa un número de 1 hasta 20, b un número de 1 hasta 19, y a y b se seleccionan de manera que el cociente $\frac{a}{b+1}$ sea 0,5 hasta 1, son considerablemente más estables a la hidrólisis que la metilénbisformamida. Los compuestos de la presente invención, de fórmula general I y los productos de condensación arriba mencionados se pueden emplear en forma de productos en bruto olefinosos para la modificación de los aminoplastos, lo que permite una fácil dosificación y manipulación.

Siempre que no se mencione otra cosa, los porcentajes indicados en los ejemplos son % en peso; las indicaciones de temperatura se hacen en grados centígrados.

Ejemplo 1

25 ϵ -caprolactama:formaldehído:formamida = 1:1:1

225 g de formamida, 2 g de KOH y 170 g de granuformo (paraformaldehído al 90 %) se agitan durante 10 horas a 80°C. Después se agregan 1,5 litros de tolueno, 560 g de ϵ -caprolactama y 6 g de KHSO_4 , y seguidamente se separa el agua de reacción (unos 95 g) por

destilación a presión normal y a una temperatura de 120°C. Las dos capas que se forman inicialmente se disuelven lentamente en forma clara. Cuando ya no destile mas agua se separa por destilación el tolueno empleado como agente de arrastre. Quedan 820 g (lo que corresponde a un 97 % de la teoría) de un aceite incoloro que se puede mezclar con agua en cualquier proporción y se puede emplear para la modificación de aminoplastos.

Del aceite se puede obtener la N-(formilaminometil)- ξ -caprolactama pura por destilación en un evaporador de capa delgada P.eb. 1,064 mbar = 180 - 184°C. La N-(formilaminometil)- ξ -caprolactama pura cristaliza en largas agujas cristalinas y tiene un p.f. de 48°C.

Análisis: calculado: C 57,1 H 7,1 N 16,7
hallado: C 57,3 H 7,0 N 16,4

En lugar de tolueno se puede emplear también otro medio de arrastre, por ejemplo, xileno o cloruro etilénico.

Ejemplo 2

Obtención de un componente de modificación con una proporción molar ξ -caprolactama:formaldehido:formamida = 1:5:9.

695 g de formamida, 195 g de ξ -caprolactama, 285 g de granuformo (paraformaldehido al 90 % en peso) y 1 g de KOH se agitan durante 10 horas a 80°C, después se agregan 4 g de KHSO₄ y a 100°C y una presión de 266,6 mbar se separan por destilación unos 90 cc de agua de reacción. Se obtienen 950 g (80 %) de un líquido viscoso claro que se puede mezclar en cualquier proporción con agua y que también en estado sin diluir tiene poca tendencia a cristalizar.

Ejemplo 3

Obtención de un componente de modificación con una proporción molar ξ -caprolactama:formaldehido:formamida = 1:10:19.

400 g de formamida, 60 g de ϵ -caprolactama, 165 g de granuformo (paraformaldehido al 90 % en peso) y 10 g de KOH se agitan durante 6 horas a 80°C. Después se agregan 2,5 g de ácido p-toluenosulfónico y 600 cc de tolueno y el agua se separa por destilación azeotrópica. Cuando ya no destile mas agua se separa el tolueno por destilación, finalmente en vacío a la trompa de agua. Se obtiene en rendimiento practicamente cuantitativo un aceite que se puede mezclar con agua en cualquier proporción.

Se puede evitar la separación del agua por destilación azeotrópica si la mezcla, después de agregar los 2,5 g de ácido p-toluenosulfónico se alimenta en forma continua en un evaporados de capa delgada donde se hace reaccionar a una temperatura del envolvente de 140°C y una presión de 333 mbar y el agua se separa continuamente por destilación. Al pié se acumula el producto de reacción deseado. También trabajando de esta manera el rendimiento es practicamente cuantitativo.

Ejemplo 4

3250 g de formaldehido acuoso al 39 % en peso, 300 g de metanol, 250 g de agua y 200 g de una solución acuosa al 40 % en peso de la sal sódica del ácido amidosulfónico, 5 g de potasa y 3100 g de melamina se calientan en el transcurso de 30 hasta 40 minutos a 90°C y a esta temperatura se concensa hasta una diluibilidad en agua de 1:2,2 (duración unas 4 horas). El pH de la solución deberá ascender a 10,0 \pm 0,2. Después de enfriar a 50°C se mezclan con esta "resina básica" 400 g del producto de condensación según el ejemplo 2, como agente modificador, y con agua se ajusta a ún contenido en sólidos de un 56 % en peso. El contenido de agente de modificación según el ejemplo 2 en la resina asciende a un 8,4 % en peso, calculado sólidos sobre sólidos.

4.1) A esta solución de resina se le agregan un 0,9 % en peso de sal morfolínica del ácido para-toluenosulfónico como endurecedor (este endurecedor se emplea también en los ejemplos siguientes), referido a la resina sólida. En la flota de impregnación mezclada con el endurecedor se impregna un papel de decoración blanco de 80 g/m² de peso hasta un peso final de unos 200 g/m² y se seca hasta un contenido residual de humedad de un 5,5 hasta 7 % en peso (5 minutos/160°C). (La indicación 5 min/160°C significa que para la determinación del contenido residual de humedad una muestra se almacenó durante 5 minutos a 160°C y de la pérdida de peso así sufrida se calculó el contenido residual de humedad).

4.1.1) Una parte de los papeles se prensó a continuación en una prensa de "compás corto" con una presión de 18 hasta 22 bar a una temperatura de 155°C sobre placas de madera. El tiempo de residencia en la prensa ascendió a 60 segundos. Las superficies de los recubrimientos, de brillo igualado y buen endurecimiento, no mostraron grieta alguna después de un temperado de 20 horas a 140°C.

4.1.2) Una parte de los papeles impregnados se prensó en una prensa de "compás corto" con una presión de 18 hasta 22 bar a una temperatura de 180°C y un tiempo de residencia de 3 minutos sobre placas de virutas de madera (prensado de sobre-endurecimiento). Las superficies de los recubrimientos, con un brillo igualado y un endurecimiento muy bueno, no mostraron grieta alguna.

4.1.3) Una parte de los papeles impregnados se prensó en una prensa de varios pisos con una presión de 18 a 22 bar a una temperatura de 140°C sobre placas de virutas de madera. El tiempo de residencia en la prensa fué de 10 minutos. Después se volvió a enfriar a una tempe-

ratura de 70 hasta 80°C y se desmoldió. Las superficies de las placas de viruta de madra recubiertas mostraron con muy buen endurecimiento un brillo igualado y después de un temperado durante 20 horas a 80°C no tenían grieta alguna.

5 4.2) A la solución de resina del ejemplo 4 se agregaron un 1,2 % en peso de endurecedor, referido a la resina sólida. En la flota de impregnación mezclada con el endurecedor se impregnó un papel de 80 g/m² de peso, como en el ejemplo 4.1, y se secó. Los papeles impregnados se prensaron según el ejemplo 4.1.2. Las superficies de
10 los papeles mostraron un brillo igualado y un endurecimiento muy alto sin la presencia de grietas.

4.3) La solución de resina del ejemplo 4 se almacenó sin la adición de endurecedor durante 14 días a temperatura ambiente (20 hasta 25°C), después se mezcló con un 0,9 % en peso de endurecedor, referido a la resina sólida. En esta solución se impregnó según el ejemplo 4.1 un papel blanco, de 80 g/m² de peso, y se prensó como en el ejemplo 4.1.2. Las superficies de los recubrimientos se mantuvieron, con un brillo igualado y muy alto endurecimiento, libres de grietas.
15

4.4) La solución de resina del ejemplo 4 se mezcló con un 0,4 % en peso de endurecedor. Después de diluir con agua a una concentración de aproximadamente un 52 % en peso se impregnó en la solución un papel "overlay" altamente transparente, compuesto de α -celulosa, de unos 30 g/m² de peso, a un peso final de 100 hasta 105 g/m², y se secó a una humedad residual de un 6,5 hasta 7% en peso, y un papel de decoración de 120 g/m² de peso se impregnó a un peso final de 200 hasta 210 g/m² de peso y se secó a un contenido de humedad residual
25 de un 5,5 % en peso. Junto con los papeles de estraza sódicos impregna-

dos de resina fenólica se preparó un material en capas.

Constitución: 1 papel "overlay"

1 papel decorativo

9 papeles de estraza impregnados de resina fenólica

5 1 lámina de separación (papel siliconizado)

Se prensó durante 8 minutos a 140°C y una presión de 80 bar. Antes de desmoldear se volvió a enfriar a 70 hasta 80°C. La plancha de material en capas obtenida no mostró después de un temperado, efectuado durante 20 horas a 80°C, ninguna formación de grietas.

10 4.5) Ejemplo comparativo

La resina básica descrita en el ejemplo 4 se mezcla con 400 g de metilendisformamida según la publicación alemana DOS 21 49 970 y por lo demás se procede como en el ejemplo 4. A la solución de resina obtenida se le agregan un 0,9 % en peso de endurecedor, referido a la resina sólida. En este flota de impregnación se impregna un 15 papel de 80 g de peso según el ejemplo 4.1, se seca y se prensa según el ejemplo 4.1.2. Las superficies de los recubrimientos no muestran, con un brillo igualado y un endurecimiento muy alto, ninguna grieta.

La solución de resina se almacenó sin adición de aditivo 20 durante 14 días a temperatura ambiente, y se elaboró como arriba. Las superficies de los recubrimientos mostraron algunas grietas a través de la superficie.

4.6) Ejemplo comparativo

25 Se repitió la obtención de la solución de resina según el ejemplo 4 con la modificación de que se suprimió el producto de modificación. Empleando la solución de aminoresina así preparada se recubrieron placas de virutas de madera como en el ejemplo 4.1.2. Las

superficies de las placas de virutas recubiertas muestran formaciones de grietas en toda la superficie.

Ejemplo 5

5 En la resina básica según el ejemplo 4 se mezclan 490 g del agente de modificación según el ejemplo 2 (corresponde aproximadamente a un 10 % en peso, calculado sólidos sobre sólidos). Todas las demás condiciones de reacción se mantienen constantes. Se impregnó como sigue:

10 5.1.1) A la solución de resina del ejemplo 5 se le agregan un 1,2 % en peso de endurecedor, referido a la resina sólida. En esta solución se impregna un papel de 80 g de peso según el ejemplo 4.1 y una parte de los papeles se prensan como en el ejemplo 4.1.2 sobre placas de viruta de madera de viruta. Las superficies de los recubrimientos no muestran, con un brillo igualado y un endurecimiento muy alto,
15 a través de todo el margen de humedad residual de un 5 hasta 8 % en peso, ninguna grieta.

20 5.1.2) Una segunda parte de los papeles se prensa en una prensa de "compás corto" a 180°C y una presión de 18 hasta 22 bar con un tiempo de residencia de 5 minutos. También aquí presentan las superficies de los recubrimientos a través de un margen de humedad de un 5 hasta 8 % en peso, un brillo igualado y un endurecimiento muy alto, sin formación de grieta alguna.

25 5.2) A la solución de resina del ejemplo 5 se le agrega un 0,9 % de endurecedor. En esta flota de impregnación se impregna un papel blanco de 80 g/m² de peso según el ejemplo 4.1, se seca y como en el ejemplo 4.1.3 se prensa sobre placas de virutas de madera. Las

superficies de las placas de virutas de madera recubiertas muestran un endurecimiento muy bueno y un alto brillo igualado después de un temperado durante 20 horas a 80°C y ninguna grieta,

Ejemplo 6

5 En la resina básica según el ejemplo 4 se mezclan 290 g del agente modificador según el ejemplo 2 (aproximadamente un 6 % en peso calculado sólido sobre sólido). Todas las demás condiciones de reacción se mantienen constantes.

10 6.1) A la solución de resina del ejemplo 6 se le agregan un 0,9 % de endurecedor y se sigue elaborando como bajo el ejemplo 4.1.2. las superficies de las placas de virutas así recubiertas se mantienen libres de grietas en el margen de humedad residual de un 6 hasta 7 % en peso.

15 6.2) A la solución del ejemplo 6 se le agregan un 0,4 % de endurecedor y se sigue elaborando según el ejemplo 4.1.3. También las placas de virutas de madera recubiertas decorativamente así obtenidas muestran con un alto brillo y buen endurecimiento después de un temperado durante 20 horas a 80°C una falta de grietas.

Ejemplo 7

20 En la resina básica según el ejemplo 4 se mezclan 145 g del agente modificador descrito en el ejemplo 2 (aproximadamente un 3 % en peso, calculado sólido sobre sólido) y 70 g de dietilenglicol. Todas las demás condiciones del ejemplo 4 se mantienen constantes.

25 7.1) La solución de resina del ejemplo 7 se mezcla con un 0,4 % de endurecedor, referido a la resina sólida, y se sigue elaboran

do según el ejemplo 4.1.3. Las superficies de las placas de virutas de madera así recubiertas se mantienen con buen endurecimiento y alto brillo libres de grietas también después de temperado de 20 horas a 80°C.

5 Ejemplo 8

380 g de solución acuosa al 39 % de formaldehído, 10 g de etilenglicol, 20 g de metanol, 10 g de azúcar, 6 g de una solución al 40 % de sal sódica de ácido amidosulfónico se ajustan a un pH de 10,1 y bajo agitación se agregan 330 g de melamina. Esta mezcla se calienta a 90°C y se condensa hasta una diluibilidad en agua de 1:1,5. Después de enfriar a 50°C se agregan 40 g del producto modificador según el ejemplo 2 y 150 g de agua. El contenido de agente modificador según el ejemplo 2 en la solución de resina asciende a un 5,3 %, referido a la resina sólida. Este solución de resina se mezcla con un 0,4 % de endurecedor, referido a la resina sólida. En esta solución se impregna un papel de decoración de 80 g/m² de peso como bajo 4.1 y según 4.1.3 se prensa sobre placas de virutas de madera. Las superficies de las placas de virutas así recubiertas muestran con buen endurecimiento un brillo igualmente alto y también después de un temperado de 20 horas a 80°C se mantienen libres de grietas.

15 Ejemplo 9

36,0 kg de solución acuosa al 39 % en peso de formaldehído, 2,7 kg de dietilenglicol, 1,0 kg de metanol, 2,2 kg de sal sódica del ácido amidosulfónico, 3,7 kg de azúcar y 15,0 kg de agua se ajustan con dimetilaminoetanol a un pH de 10,1 y se agregan 32 kg de melamina. Esta mezcla se condensa a 90°C a una diluibilidad en agua de 1:2,0, se enfría a 50°C y se agregan 3 kg del agente modificador según el ejemplo 2, así como 5 kg de agua. El contenido de la solución de re-

sina, referido a la resina sólida, en agente modificador según el ejemplo 2 asciende a un 5,6 % en peso.

9.1) A esta solución de resina se le agregan 0,9 % en peso de endurecedor, referido a la resina sólida. En la solución de resina así obtenida se impregna un papel de 80 g/m² de peso según 4.1 y con el papel impregnado se recubren placas de virutas de madera como en 4.1.2. Las superficies de las placas recubiertas se mantienen con un brillo igualado y muy alto endurecimiento libres de agrietamientos.

9.2) La solución de resina del ejemplo 9 se mezcla con un 0,4 % en peso de endurecedor, referido a la resina sólida y se sigue elaborando según el ejemplo 4.1.3. Las superficies de las placas de virutas de madera así recubiertas tienen con buen endurecimiento un alto brillo igualado y después de temperar durante 20 horas a una temperatura de 80°C están libres de grietas.

Ejemplo 10

3200 g de formaldehído (solución acuosa al 39 %), 400 g de agua y 200 g de una solución acuosa al 40 % en peso de la sal sódica del ácido amidosulfónico se ajustan con NaOH 2-n a un pH de 10,2 y se agregan 3100 g de melamina y 100 g del producto modificador descrito en el ejemplo 2. Después se condensa a 90°C hasta una diluibilidad en agua de 1:4 y se agregan otros 200 g del producto modificador. Se condensa a 90°C hasta una diluibilidad en agua de 1:1,5, se enfría a 50°C y nuevamente se agregan 150 g del producto modificador. Esta resina se seca por pulverización y es así ilimitadamente almacenable. Las propiedades técnicas de aplicación son como se han descrito en el ejemplo 5.

Ejemplo 11

500 g del producto en bruto obtenido en el ejemplo 1 se agitan con 100 g de granuformo (paraformaldehido al 90 % en peso) y 0,4 g de potasa durante 10 horas a 80°C. Se obtiene un aceite que no solidifica, tampoco después de reposar durante un largo periodo de tiempo y se puede manipular muy bien. El rendimiento es practicamente cuantitativo.

Análisis: calculado: C 54,0 H 8,0 N 14,0

hallado: C 53,8 H 8,2 N 14,2

10 Índice de refracción: 1,4995 a 20°C.

Ejemplo 12

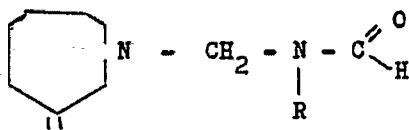
450 g de formamida, 630 g de granuformo (paraformaldehido al 90 % en peso) y 2 g de KOH se agitan a 80°C durante cinco horas. A la fusión obtenida de dimetilolformamida se le agregan 1130 g de ϵ -caprolactama y 8 g de hidrogenosulfato potásico. Bajo un vacío de 266 mbar se separa el agua de reacción por destilación a una temperatura interior de 120°C+10°C. El producto obtenido es idéntico al producto según el ejemplo 11.

20 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, asi como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriores son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no afecten su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de un aminoplas-
to modificado caracterizado porque se condensan formadores de aminoplas-
to y compuestos carbonílicos y en caso dado modificadores hasta una dilu-
5 bilidad con agua limitada o ilimitada y antes, durante o tras la conden-
sación se adiciona como modificador un producto de condensación de ϵ -ca-
prolactama, formaldehído y formamida en una cantidad tal que el aminoplas-
to terminado, presenta un contenido en el mismo, referido al contenido
de material sólido de la resina terminada, comprendido entre 0,5 y 40%
10 en peso.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque como producto de condensación de ϵ -caprolactama, formal-
dehído y formamida, se agrega un compuesto de fórmula general:



15 en la que R es hidrógeno o $-\text{CH}_2\text{OH}$.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 2
caracterizado porque como producto de condensación de ϵ -caprolactama, for-
maldehído y formamida, se agrega N-(formilaminoetil)- ϵ -caprolactama.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 2
20 caracterizado porque como producto de condensación de ϵ -caprolactama,
formaldehído y formamida se agrega N-(N'-formil-N'-hidroximetil-aminome-
til)- ϵ -caprolactama.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4
caracterizado porque el producto de condensación de ϵ -caprolactama, for-
maldehído y formamida se agrega en forma de un producto bruto, que se
25 obtiene mediante la condensación de ϵ -caprolactama, formaldehído y forma-
mida en una proporción molar 1:a:b, donde a significa un número de 1 a
20, b un número de 1 a 19 y a y b se eligen de tal forma que el cociente

a/b+1 = 0,5 a 1.

5 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5 caracterizado porque el modificador se agrega en tal cantidad que el a aminoplasto terminado contiene de 2,5 a 15% en peso del mismo referido al contenido de material sólida de la resina terminada.

7.- Procedimiento para la obtención de un aminoplas to modificado, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

10 Esta Memoria consta de 24 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 DIC. 1978

CASSELLA AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ ACEBS Y POMBU

D. D. Firmado: J. Suarez Diaz



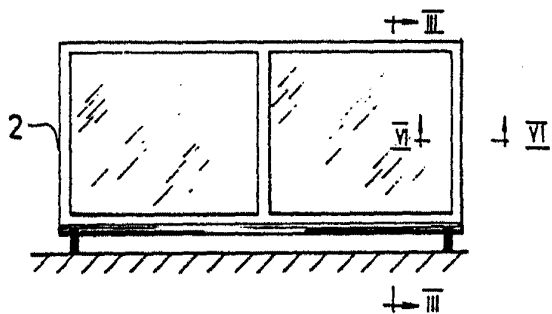


Fig. 1

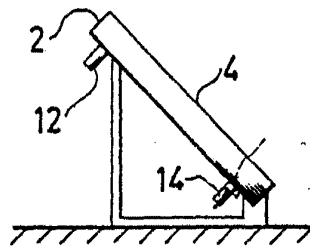


Fig. 2

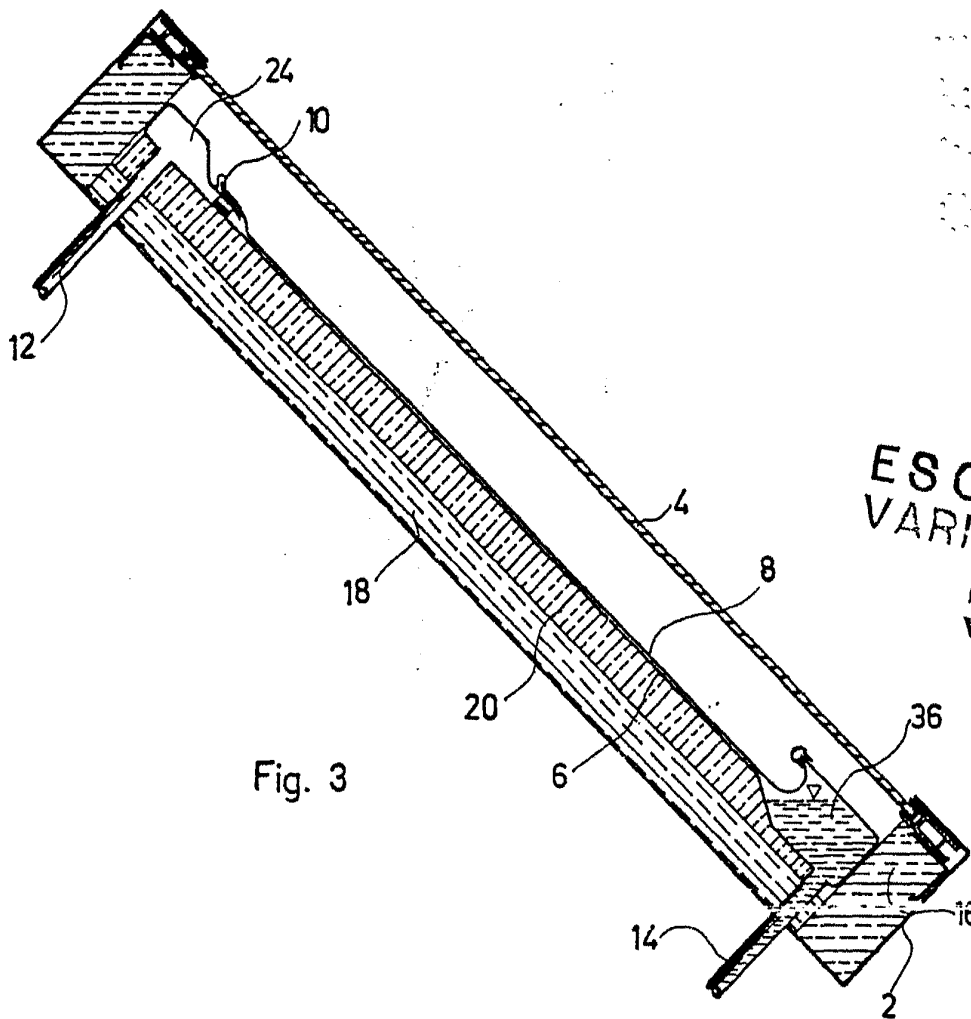


Fig. 3

ESCALA
VARIABLE
EST

13 DIC. 1978

Madrid

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO
p. de Firmador: J. Soler Diaz

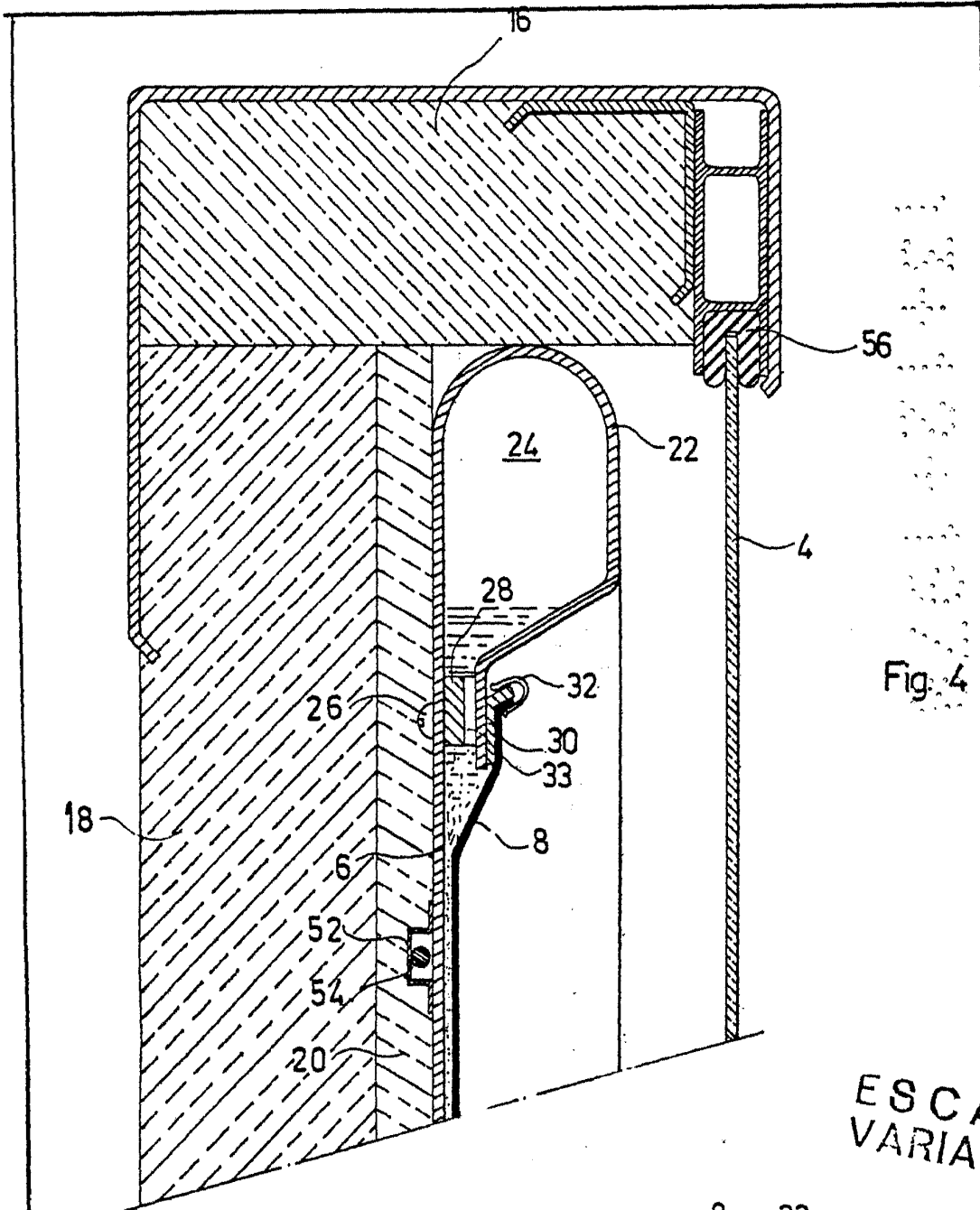


Fig. 4

ESCALA VARIABLE

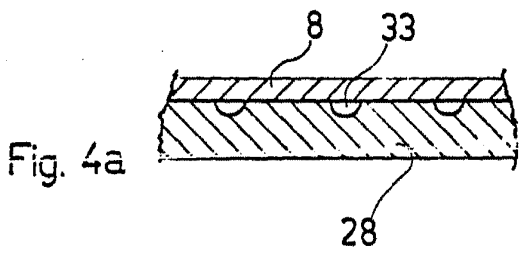


Fig. 4a

Madrid 13 DIC. 1978
J. M. GOMEZ ACEBO Y PUMARIN
D. L. Escudero, J. Suarez Diaz

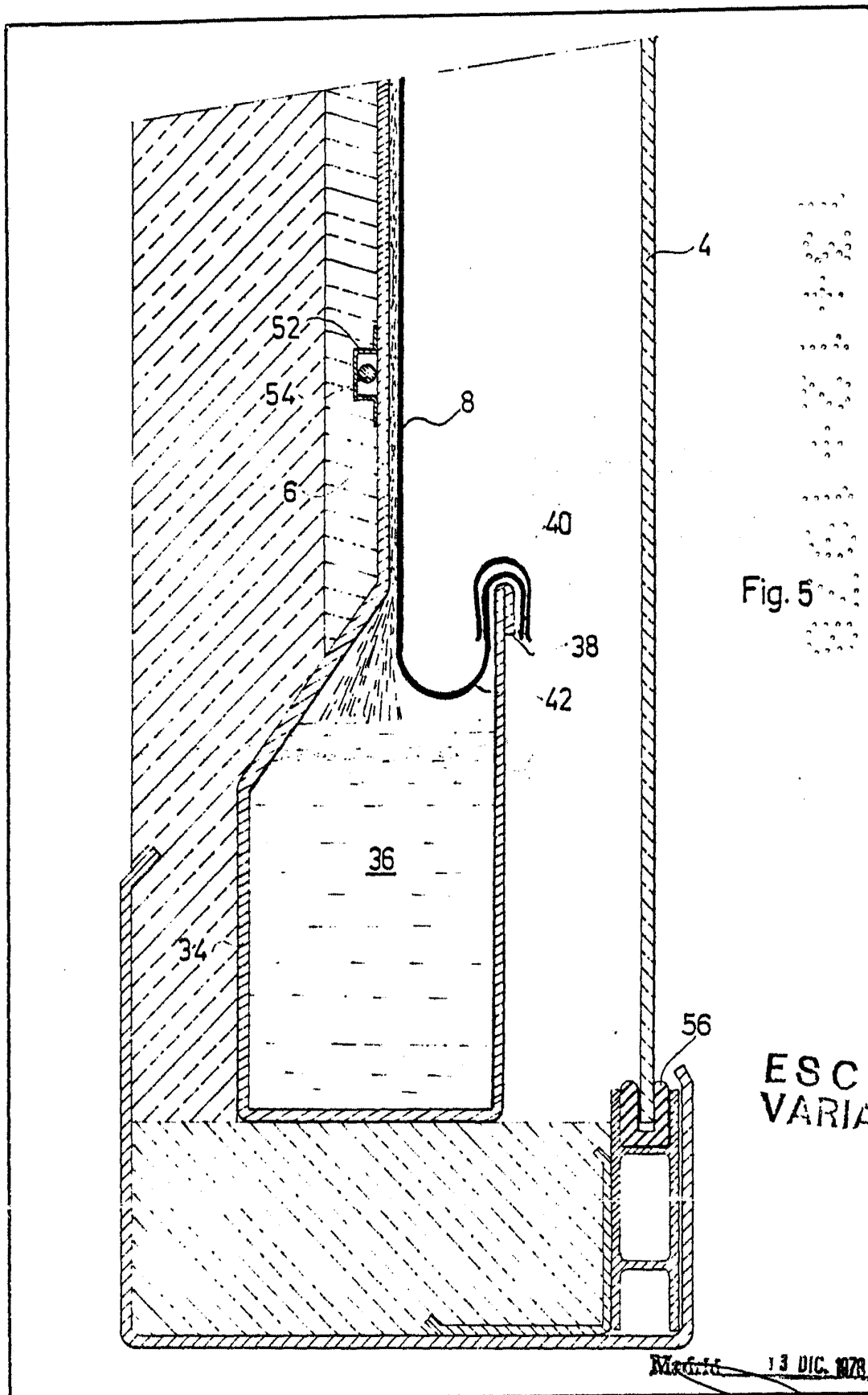


Fig. 5

ESCALA
VARIABLE

Madrid 13 DIC. 1978

J. M. GOMEZ ALCARAZ
P. P. Firmado J. Suarez

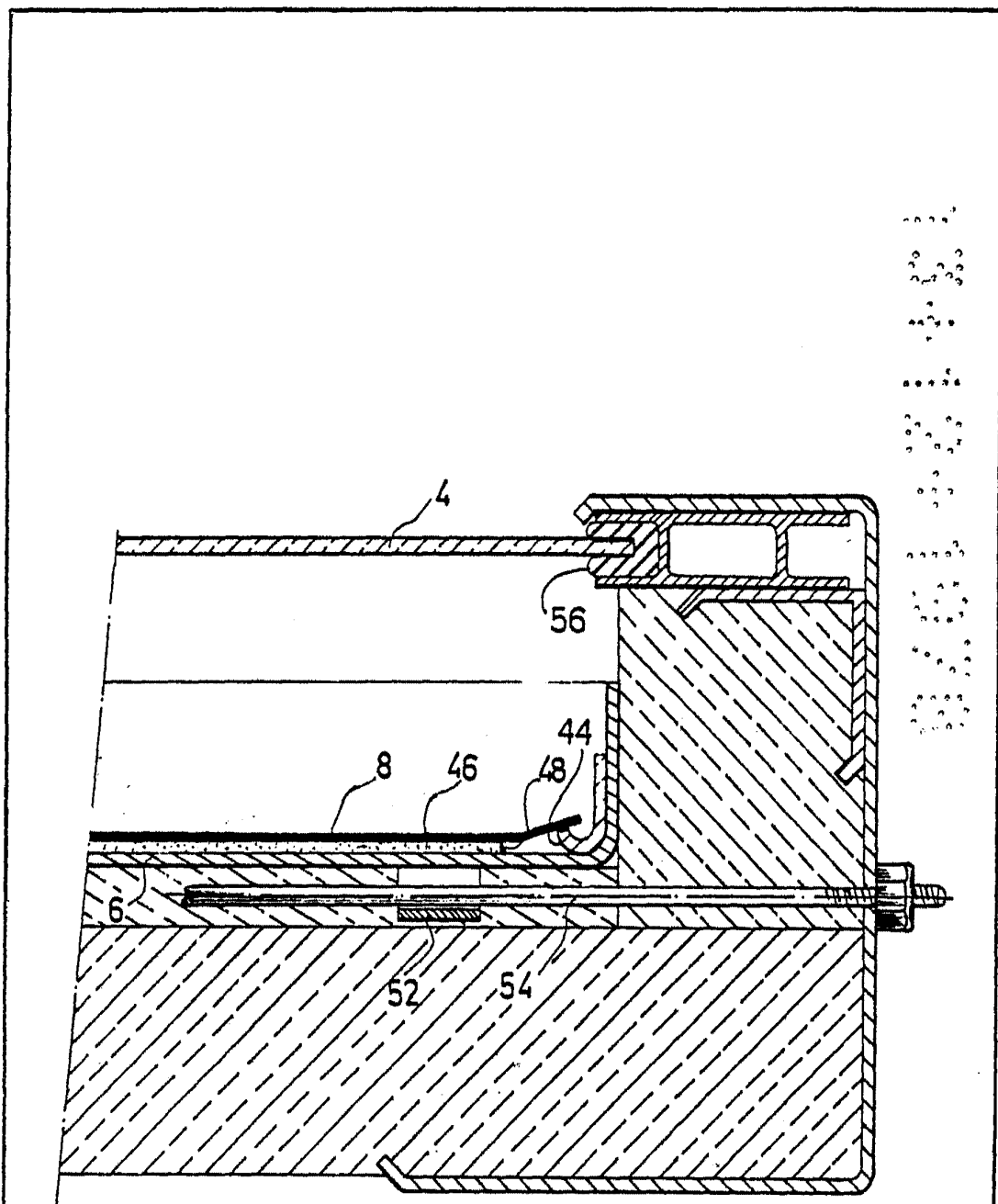


Fig. 6

ESCALA
VARIABLE

Madrid 13 DIC 1973
J. M. GOMEZ ABEY
P. P. F. Madrid

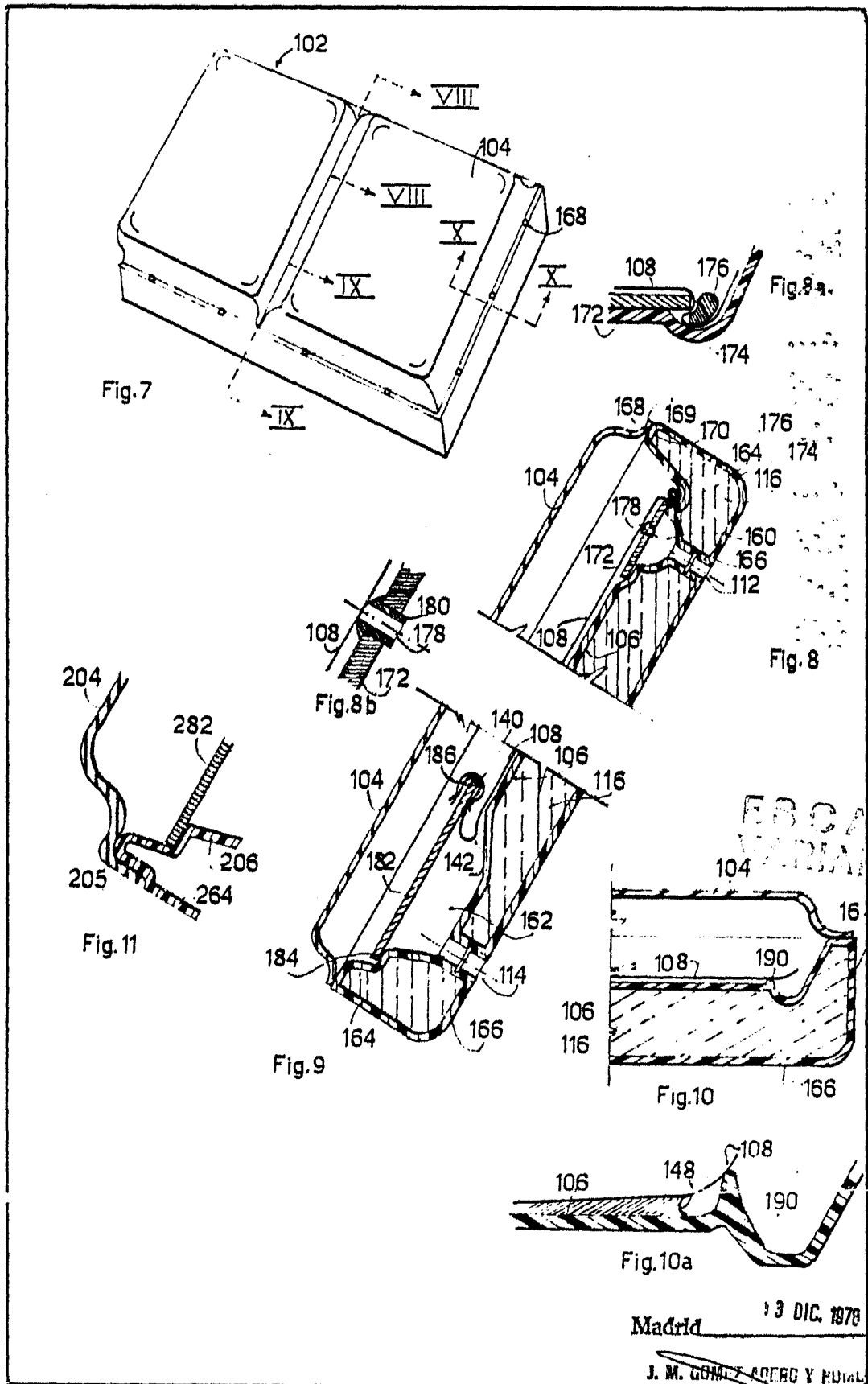


Fig.7

Fig.8a

Fig.8

Fig.8b

Fig.11

Fig.9

Fig.10

Fig.10a

Madrid 93 DIC. 1978

J. M. GONZÁLEZ Y ADRIÁN Y RUIZ
p. p. Firmado: J. Suárez Díez