



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 273 942**

51 Int. Cl.:

C09D 161/24 (2006.01)

C09D 161/28 (2006.01)

C08L 61/24 (2006.01)

C08L 61/28 (2006.01)

C08G 12/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02010107 .7**

86 Fecha de presentación : **08.05.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1258512**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **20.11.2002**

54 Título: **Mezclas acuosas de resinas aminicas.**

30 Prioridad: **17.05.2001 DE 101 23 948**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2007

73 Titular/es: **Cytec Surface Specialties Germany
GmbH & Co. KG.
Rheingastrasse 190-196
65203 Wiesbaden, DE**

72 Inventor/es: **Scholl, Frank;
Wonner, Johann y
Scholz, Wolfgang**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Mezclas acuosas de resinas amínicas

5 El presente invento se refiere a mezclas acuosas de resinas amínicas, que contienen adiciones de aminas alifáticas con por lo menos un grupo amino y por lo menos un grupo hidroxilo, a su utilización como resinas de impregnación y a procedimientos para disminuir la emisión de formaldehído desde materiales impregnados mediante la adición de tales aminas a las resinas amínicas.

10 Para el revestimiento de superficies o superficies estrechas de materiales técnicos de madera se emplean láminas barnizadas ("láminas de acabado") o materiales impregnados de cartón ("cantos") respectivamente (Kunststoff-Handbuch [Manual de materiales sintéticos], tomo 10, Duroplaste [Materiales termoestables], editorial Hanser, 2ª edición de 1988, páginas 462 y siguientes, páginas 477 a 479). Para la producción de tales láminas de acabado y cantos, se impregnan papeles absorbentes con resinas amínicas (materiales termoestables), tales como p.ej. resinas de urea y
15 formaldehído y/o de melamina y formaldehído, eventualmente en combinación con dispersiones acuosas de resinas termoplásticas, tales como dispersiones de acrilatos o dispersiones de acrilatos y estireno, se secan en una corriente de aire caliente y al mismo tiempo se endurecen, y a continuación se barnizan.

En el documento de solicitud de patente internacional WO 88/06176 se describen barnices acuosos de dos componentes para el revestimiento de láminas de acabado y de cantos. Estos barnices contienen una resina de acrilato autorreticulable (A) con estructuras de amidas de ácidos, una resina de melamina (B) disuelta o dispersada en agua, eventualmente una resina de urea (C), un componente poliólico (D) así como un componente amínico (E). Como
20 posibles constituyentes del componente poliólico (D) se mencionan alcoholes trifuncionales y de funcionalidad más alta, tales como trimetilol-propano, di-trimetilol-propano, pentaeritritol, di-pentaeritritol, trimetilol-etano, glicerol, trietanol-amina (una amina terciaria), copolímeros de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno), derivados etoxilados o propoxilados de los alcoholes mencionados, isocianurato de tris-hidroxi-etilo y poliésteres que contienen grupos hidroxilo adicionales. Como componente amínico (E) se mencionan amoníaco, trietil-amina, dimetil- y dietil-aminoetanol, 2-amino-2-etil-propanodiol-1,3 y 2-amino-2-hidroximetil-propanodiol-1,3

30 Se garantiza un comportamiento suficientemente bueno de penetración de los baños de tratamiento de impregnación en el papel, cuando las soluciones de resinas se elaboran a partir de una dilución acuosa o alcohólica. Por causa del alto hinchamiento de los materiales celulósicos en sistemas acuosos, las láminas y los cantos que se producen a partir de una alta dilución acuosa, presentan una alta absorción de agua y muestran también en el estado barnizado una superficie solamente poco agradable a la vista. El modo de trabajo que se describe en el documento de Solicitud de Patente Alemana DE-A 23 09 334 mediando utilización de baños de tratamiento de impregnación diluidos con
35 alcoholes de C₁ a C₄, proporciona ciertamente láminas y cantos con buenas propiedades técnicas para aplicaciones, pero exige costosas medidas para el tratamiento del aire de escape. La vía de solución descrita en el documento DE-A 44 39 156, por modificación de resinas de melamina con guanaminas, hace posible efectuar la impregnación a partir de baños de tratamiento de impregnación puramente acuosos. Sin embargo, son desventajosos los costos manifiestamente más altos para la resina amínica, que se ocasionan por el empleo de las guanaminas. En la Solicitud de Patente Alemana DE-A 198 35 114 se reivindican resinas acuosas de melamina y formaldehído, eterificadas con metilo, para la producción de microcápsulas, a las que se añaden amoníaco, o aminas primarias, secundarias o terciarias. No se informa acerca del efecto ventajoso de las (hidroxialquil)aminas sobre la reducción de emisiones de formaldehído a partir de láminas de acabado y cantos.

45 En el documento de Solicitud de Patente Europea EP-A-0 913 412 se describen resinas de urea y formaldehído no eterificadas, con una proporción en masa en la resina acabada de 1 a 5% de melamina incluida en la condensación, siendo neutralizada la mezcla de reacción, después de haberse completado la condensación, mediante la adición de determinadas hidroxialquil-aminas terciarias (con preferencia trietanol-amina, metil-dietanol-amina y dimetil-etanol-amina). Estas resinas se utilizan como resinas para impregnación. No se informa acerca del ventajoso efecto de las (hidroxialquil)aminas sobre la reducción de emisiones de formaldehído a partir de láminas de acabado y cantos.

55 Las emisiones de formaldehído desde láminas de acabado y cantos terminadas/os se determinan después de un almacenamiento en un clima normalizado (a 23°C, con una humedad relativa del aire de 50%) apoyándose en la norma EN 717-2 ("método FESYP", por análisis de gases). Las láminas y los cantos con unos valores para la emisión de formaldehído de menos que 3,6 mg/(h·m²) de acuerdo con el método FESYP cumplen las condiciones del valor límite ("E1") y se designan seguidamente como "cantos-E1". Las tasas de emisión determinadas permanecen casi inalteradas incluso después de un almacenamiento durante varias semanas en el clima normalizado. Las emisiones de formaldehído son causadas por el empleo de resinas de formaldehído y urea y/o melamina en los baños de tratamiento de impregnación, para impregnar las bandas continuas de papel o cartón, o en las recetas de barnices para barnizar las láminas y los cantos. Por empleo de resinas de formaldehído y de urea y/o melamina, especialmente pobres en formaldehído, se pueden reducir las emisiones de formaldehído, medidas de acuerdo con el método FESYP (en el clima normalizado), a unos valores situados en torno a 2 mg/(h·m²).

65 Sorprendentemente, se comprobó por fin que al almacenar los cantos-E1 producidos de acuerdo con el estado de la técnica, con unos valores iniciales de 1,0 a 3,5 mg/(h·m²) para la emisión de formaldehído, particularmente en condiciones climáticas no normalizadas a las temperaturas y humedades del aire que son usuales en el verano, las

emisiones de formaldehído aumentan en el transcurso de unas pocas semanas a unos valores que, en parte, son manifiestamente mayores que $3,5 \text{ mg}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$, y por consiguiente los cantos ya no cumplen el criterio E1. Este aumento inesperadamente alto de la emisión de formaldehído se pudo confirmar por almacenamiento en condiciones definidas en un clima tropical (a 35°C , con una humedad relativa del aire de 90%), realizándose que, antes de cada medición, un reacondicionamiento durante tres días en el clima normalizado se hizo seguir al almacenamiento en el clima tropical.

De acuerdo con el estado de la técnica es conocido que el contenido de formaldehído libre así como las emisiones de formaldehído se pueden reducir mediante adiciones de agentes captadores de formaldehído, tales como p.ej. urea y derivados de urea. Así, de acuerdo con el documento DE-A 38 37 965 se pueden producir láminas de acabado y cantos con una entrega o descarga de formaldehído despreciable según la norma DIN 52368 mediante la adición de urea al producto de condensación de melamina y formaldehído. No obstante, no se dan datos acerca del comportamiento al almacenar particularmente en el clima tropical.

De acuerdo con el documento DE-A 34 03 136, las mezclas de compuestos hidroxílicos orgánicos y una amida se adecuan como agentes fijadores de formaldehído en planchas a base de materiales celulósicos de madera. No se describe el empleo de estas mezclas como agentes captadores de formaldehído en láminas de acabado y cantos. Una adición de las mezclas descritas en el documento DE-A 34 03 136 a resinas amínicas, que se emplean para la producción de láminas de acabado y cantos, conduce a un manifiesto empeoramiento de la flexibilidad de las láminas de acabado y cantos que se han producido con ellas. El empleo de agentes captadores de formaldehído conocidos por la bibliografía, tales como urea, etilen-urea o propilen-urea proporcionó láminas de acabado y cantos, que en el clima normalizado cumplían el criterio E1, pero en el clima tropical sobrepasaban manifiestamente el valor límite para E1 de $3,5 \text{ mg}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$.

Es misión del presente invento poner a disposición, para la producción de láminas y cantos, resinas amínicas modificadas, con las que se puedan producir láminas de acabado o cantos de muebles con una emisión de formaldehído manifiestamente reducida en comparación con el estado de la técnica, al almacenar particularmente también en el clima tropical, mediando conservación de las propiedades técnicas para aplicaciones, por lo demás exigidas.

El problema planteado por esta misión se resuelve mediante mezclas acuosas de resinas amínicas, que contienen una adición de aminas alifáticas lineales, ramificadas o cíclicas, con por lo menos un grupo amino secundario, por lo menos un grupo hidroxilo y con 2 a 20 átomos de carbono.

Es objeto del invento, por lo tanto, un procedimiento para disminuir la emisión de formaldehído desde láminas y cantos, utilizándose para la impregnación mezclas acuosas de resinas amínicas, que contienen aminas A alifáticas lineales, ramificadas o cíclicas, con por lo menos un grupo amino secundario, por lo menos un grupo hidroxilo y con 2 a 20 átomos de carbono, así como resinas amínicas B no eterificadas o por lo menos parcialmente eterificadas.

La adición de estas aminas A produce una reducción de las emisiones de formaldehído a partir de los materiales impregnados hasta en un 90% en comparación con la misma mezcla de resinas sin la adición de una amina.

Un objeto adicional del presente invento es la utilización de aminas A con por lo menos un grupo amino secundario, por lo menos un grupo hidroxilo y con 2 a 20 átomos de carbono como adición a resinas amínicas al realizar la impregnación de bandas continuas de papel y cartón con el fin de reducir la emisión de formaldehído.

El invento se refiere también a una mezcla acuosa de resinas amínicas, que contiene aminas A alifáticas lineales, ramificadas o cíclicas, con por lo menos un grupo amino secundario, por lo menos un grupo hidroxilo y con 2 a 20 átomos de carbono, así como resinas amínicas B no eterificadas o por lo menos parcialmente eterificadas, presentando las resinas amínicas una proporción en masa de melamina en la respectiva resina amínica de menos que 1% o de más que 5%, cuando las aminas A contienen hidroxialquil-aminas terciarias. De modo preferido, en el presente caso, la proporción en masa de melamina en la resina amínica es por lo menos de 7%, y en particular por lo menos de 10%, o respectivamente de a lo sumo 0,9%, en particular a lo sumo de 0,75%, y de modo especialmente preferido a lo sumo de 0,5%.

Estas mezclas proporcionan, en el caso de su utilización como agentes de impregnación para la producción de láminas de acabado y cantos, los materiales impregnados (láminas y cantos) que se distinguen por una emisión manifiestamente disminuida de formaldehído.

Las aminas A tienen preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono. Con preferencia, el número de los grupos hidroxilo en las aminas A es por lo menos tan grande como el número de los grupos amino. Particularmente, las aminas preferidas tienen exclusivamente grupos amino secundarios, de modo especialmente preferido, además en el caso de estas aminas el número de los grupos hidroxilo es mayor en por lo menos uno que el número de los grupos amino secundarios. Tales aminas son dietanol-amina, bis-(2-hidroxi-propil)-amina, bis-(3-hidroxi-propil)-amina, N-metil-etanol-amina, N-bencil-etanol-amina, (2-hidroxi-etil)-piperazina y N,N'-bis-(2-hidroxi-etil)-diamino-etano.

ES 2 273 942 T3

Las resinas amínicas B son resinas de melamina y formaldehído, resinas de urea y formaldehído, o condensados mixtos con melamina y urea, solubles en agua, no eterificadas/os o por lo menos parcialmente eterificadas/os con alcoholes alifáticos lineales o ramificados, en particular con alcoholes de C₁ a C₄. Por el término “por lo menos parcialmente eterificadas/os” se entiende en el presente contexto que por lo menos un 10% de los grupos que proceden de la reacción por adición de formaldehído con los compuestos formadores de aminoplastos (grupos de metilol, grupos de N-metileno y grupos alcoximetilo) se presentan en forma de grupos alcoximetilo. En las composiciones de acuerdo con el invento se pueden emplear también las resinas amínicas, en las que una parte (hasta de un 20% de su masa) ha sido reemplazada por amino-triazinas distintas de melamina, tales como aceto-guanamina, caprino-guanamina o benzo-guanamina. Sin embargo, se prefieren las resinas que tengan unos contenidos de estas amino-triazinas distintas de melamina de menos que 10%, en particular de menos que 5%, medidos en la misma escala.

En las resinas amínicas B, la proporción cuantitativa material de amino-triazinas, referida a la suma de las cantidades materiales de amino-triazinas y de urea, de 0 a 1 mol/mol. El contenido de formaldehído combinado por cada grupo NH₂ en las resinas amínicas B, medido como cociente de la cantidad material de grupos de N-metilol y de la suma de las cantidades materiales de grupos amino libres y grupos amino metilolados (una vez y dos veces), es de 0,5 a 2,0 mol/mol, preferiblemente de 0,55 a 1,95 mol/mol, y particularmente de 0,6 a 1,9 mol/mol. El contenido de grupos alcoxi, que proceden del alcohol para eterificación combinado, medido como cociente de la cantidad material de grupos alcoxi y de la suma de las cantidades materiales de grupos amino libres, metilolados y alcoximetilados en las resinas amínicas B, es de 0,0 a 2,0 mol/mol, preferiblemente de 0,1 a 1,95 mol/mol, y particularmente de 0,15 a 1,9 mol/mol. Las resinas son eterificadas eventualmente por lo menos de modo parcial con los mencionados alcoholes, en particular metanol, etanol, n-butanol e isobutanol. Se prefieren especialmente las resinas amínicas eterificadas con metanol.

La preparación de las resinas amínicas B es conocida en términos generales. En primer lugar, se metilola y condensa mediante la adición de compuestos formadores de aminoplastos (melamina, urea, eventualmente las otras amino-triazinas que antes se mencionan) al formaldehído a unos valores del pH de 7 a 10 y a unas temperaturas de 40 a 110°C, a continuación se añade eventualmente el alcohol para eterificación, y se sigue haciendo reaccionar a unos valores del pH de 1 a 7 y a unas temperaturas de 30 a 80°C. Las condiciones de condensación y eterificación se ajustan a la diluibilidad con agua deseada para la resina, que es por lo menos de 1 parte en peso de resina por 5 partes en peso de agua desalinizada, así como a las exigidas propiedades de penetración.

Las mezclas de resinas amínicas conformes al invento pueden contener otras adiciones, en particular poli(etilenglicoles) C1 y/o dispersiones acuosas de un copolímero C2, que contiene por lo menos una proporción en masa de 50% de unidades que se derivan de (met)acrilatos de (hidroxi)alquilo y/o de un ácido (met)acrílico. Por (met)acrilatos de (hidroxi)alquilo se entienden aquí acrilatos de hidroxialquilo, metacrilatos de hidroxialquilo, acrilatos de Alquilo y/o metacrilatos de Alquilo. Además, se han manifestado como ventajosas unas adiciones de urea (de 0,5 a 5 cg/g, es decir de 0,5 a 5 g/(100 g)) y de alcoholes de funcionalidad más alta con 3 a 6 grupos hidroxilo tales como trimetilol-propano, eritritol, pentaeritritol, di-(trimetilol)-propano, di-pentaeritritol, xilita, sorbita y manita (de 0,5 a 7 cg/g, es decir de 0,5 a 7 g/(100 g)) a las mezclas acuosas de resinas amínicas. La cantidad añadida indicada significa en cada caso la masa de la adición, referida a 100 g de la resina amínica (sin diluir). Estas adiciones se añaden después de la condensación de la resina amínica y por lo tanto se presentan en una forma no incluida en la condensación.

Apropiados poli(etilenglicoles) C1 son oligómeros o polímeros con unas masas molares (medias numéricas) M_n hasta de aproximadamente 2.000 g/mol. Se prefieren los poli(etilenglicoles) líquidos con unas masas molares M_n de 200 a 600 g/mol. Éstos se emplean eventualmente en unas cantidades tales que la relación de la masa de C1 a la masa de la porción de materiales sólidos en la solución o dispersión de la resina amínica asciende a unos valores comprendidos entre 5 y 50 cg/g (es decir, entre 5 y 50 g/(100 g)), con preferencia de 15 a 45 cg/g (es decir, de 15 a 45 g/(100 g)).

Las dispersiones de copolímeros C2 son dispersiones de copolímeros de acrilatos en agua, que se pueden preparar por ejemplo mediante copolimerización en emulsión de monómeros olefinicamente insaturados, conteniendo la mezcla de monómeros, que se utiliza para su preparación, con preferencia, una proporción predominante (mayor que 50% de su masa) de los denominados monómeros acrílicos, es decir ácido acrílico o metacrílico y sus derivados, en particular ésteres con alcoholes alifáticos que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, y ésteres con compuestos polihidroxílicos alifáticos que tienen de 2 a 10 átomos de carbono y por lo menos dos grupos hidroxilo por molécula. Como monómeros acrílicos se prefieren, entre los ésteres, los (met)acrilatos de metilo, etilo, n-butilo, t-butilo, hexilo y 2-etil-hexilo, así como los (met)acrilatos de hidroxietilo y hidroxipropilo. Además, se pueden copolimerizar monómeros copolimerizables tales como estireno y otros compuestos vinílicos aromáticos, nitrilos de ácidos olefinicamente insaturados tales como (met)acrilonitrilo, ésteres o semiésteres de un ácido dicarboxílico olefinicamente insaturado, tal como en particular ácido maleico, ésteres vinílicos, tales como acetato de vinilo o versatato de vinilo, halogenuros de vinilo o vinil-éteres. Estas dispersiones tienen usualmente unas proporciones en masa de materiales sólidos de 25 a 85%; ellas son añadidas a la resina amínica o por el contrario por primera vez al baño de tratamiento de impregnación. La relación de la masa del copolímero en la dispersión de copolímero C2 a la masa de la resina amínica B en su solución o dispersión acuosa, puede presentar en la composición unos valores de (5 a 150 g) : 100 g, preferiblemente de (20 a 140 g) : 100 g.

Las láminas de acabado y los cantos, que se han producido con las mezclas de resinas amínicas conformes al invento, se distinguen con respecto al estado de la técnica por una emisión de formaldehído reducida hasta en un 90% en el clima normalizado y en el clima tropical. Las propiedades técnicas para aplicaciones de las mezclas de resinas amínicas y las propiedades de las láminas de acabado y los cantos que se han producido, son por lo demás equivalentes a las del estado de la técnica.

En los siguientes Ejemplos se explica el invento. En tal caso, al igual que en el texto que antecede, todos los datos con la unidad “%” significan proporciones en masa (el cociente de la masa de la correspondiente sustancia y de la masa de la mezcla), siempre y cuando que no se indique otra cosa distinta. Los datos de concentración en “%” son partes en masa de la sustancia disuelta en la solución (masa de la sustancia disuelta, dividida por la masa de la solución).

Ejemplos

Ejemplo 1

Resina acuosa de melamina y formaldehído, parcialmente eterificada con metanol

En un reactor de laboratorio de 30 l de capacidad, provisto de un agitador, un refrigerante de reflujo y un termómetro, se dispusieron previamente 6.717 g (87,2 mol) de formaldehído acuoso al 39% y se calentaron a 68°C. Luego se añadieron 31,5 ml de una solución 2 N de hidróxido de sodio e inmediatamente después de ello se añadieron a esto 3.450 g (27,4 mol) de melamina. La tanda se calentó a aproximadamente 83°C por medio de la reacción exotérmica de melamina y formaldehído y se mantuvo a esta temperatura durante tanto tiempo hasta que la melamina hubiera pasado a disolverse totalmente. Luego se enfrió a 55°C y se añadieron 16.560 g (517 mol) de metanol y 30 ml de ácido nítrico al 53%. La mezcla de reacción se calentó a 59°C y se agitó a esta temperatura hasta tanto que la tanda se volviese transparente. Después de 30 minutos adicionales, la reacción se interrumpió mediante la adición de aproximadamente 140 ml de NaOH 2 N. El valor del pH se ajustó a 10. El metanol en exceso se separó por destilación bajo presión reducida (con una bomba de trompa de agua, aproximadamente 20 mbar = aproximadamente 20 hPa) y la proporción en masa de materiales sólidos de la solución de resina se ajustó a aproximadamente 75% (medida como el residuo de 2 g de la solución de resina después de haber secado durante 1 h a 120°C, en una cubeta de vidrio). La solución de resina tenía los siguientes índices característicos: proporción en masa de materiales sólidos: 75%, viscosidad a 23°C: 480 mPa.s, proporción en masa de formaldehído libre: 0,17%, diluibilidad con agua: ilimitada.

Ejemplo 2

Prueba técnica de aplicaciones

En cada caso a 100 g de la solución de resina del Ejemplo 1 se les añadieron las cantidades, que se indican en la Tabla presentada a continuación, de poli(etilenglicol) 400 (“PEG”, masa molar media numérica $M_n = 400$ g/mol), ácido p-tolueno-sulfónico (TSS) así como los otros agentes auxiliares indicados. El baño de tratamiento de impregnación se ajustó en cada caso mediante la adición de agua-VE (de agua totalmente desalinizada) a una proporción en masa de materiales sólidos (proporción no volátil, = “nfA”) de 75% (medida como el residuo de desecación, después de haber secado durante 1 h a 120°C, en una pequeña cubeta de vidrio). Estos baños de tratamiento de resina se aplicaron con rasqueta sobre papeles con una masa, referida al área de la superficie, de aproximadamente 200 g/m² (cartón típico para cantos), los papeles impregnados se secaron luego durante 90 segundos a 180°C (en una estufa de aire circulante). La cantidad aplicada de resina ascendía a 38 hasta 42% (la masa de la resina sólida referida a la masa del papel seco, sin impregnar).

Para la determinación de las emisiones de formaldehído, muestras del papel impregnado (muestras de los cantos) se acondicionaron antes de cada medición durante 3 días en el clima normalizado (a 23°C, con una humedad relativa del aire de 50%). Para la determinación de las emisiones de formaldehído en el clima tropical, las muestras de cantos se almacenaron durante 1 semana a 35°C y a una humedad relativa del aire de 90%, así como a continuación, antes de la medición propiamente dicha, se reacondicionaron en cada caso durante 3 días en el clima normalizado. La medición de las emisiones de formaldehído (como emisión-F) se efectuó de acuerdo con la norma EN 717-2. Las emisiones de formaldehído indicadas en la Tabla se enumeran como valores medios de los valores para las 1 hasta 4 horas (valor medio de la emisión durante la primera hora, de la emisión durante la segunda hora, etc.):

Tabla 1: Composiciones de las resinas de impregnación
(en cada caso por 100 g de la solución de resina del Ejemplo 1) y emisiones de formaldehído

	PEG	TSS	Urea	Sorbita*	Agente auxiliar	Emisión-F en el clima normalizado mg/(h·m ²)	Emisión-F en el clima tropical Mg/(h·m ²)
Ejemplo 2.1 (comparativo)	26 g	1,3 g	1,1 g	1,5 g	8,7 g de TEA	0,24	0,80
Ejemplo 2.2	26 g	1,3 g	1,1 g	1,5 g	8,7 g de DEA	0,13	0,28
Ejemplo 2.3	28 g	1,3 g	1,1 g	1,5 g	7,0 g de DEA	0,16	0,28
Ejemplo 2.4	30 g	1,3 g	1,1 g	1,5 g	5,2 g de DEA	0,20	0,34
Ejemplo 2.5	31 g	1,3 g	1,1 g	1,5 g	3,5 g de DEA	0,22	0,45
Ejemplo 2.6	33 g	1,3 g	1,1 g	1,5 g	1,7 g de DEA	0,30	0,69
Ejemplo 2.7 (comparativo)	26 g	1,3 g	1,1 g	1,5 g	8,7 g de DMEA	0,46	1,44
Ejemplo 2.8 (comparativo)	31 g	1,3 g			4,7 g de TEA	0,43	0,86
Ejemplo 2.9	34,6 g	1,3 g			1,5 de DEA	0,31	0,70
Ejemplo comparativo 2.1	35 g	1,3 g				0,75	2,02
Ejemplo comparativo 2.2	26 g	1,3 g	1,1 g	1,5 g	8,7 g de TMP	0,47	1,47
Ejemplo comparativo 2.3	26 g	1,2 g	1,1 g	1,5 g		0,59	1,80

Leyendas: *: Sorbita, solución al 70 % en agua, DEA = dietanol-amina,
DMEA = N,N-dimetil-etanol-amina, TEA = trietanol-amina,
TMP = trimetilol-propano

ES 2 273 942 T3

A partir de los valores para la emisión de formaldehído de los Ejemplos 2.1 hasta 2.9 se deduce el efecto reductor, especialmente grande, de la cantidad de formaldehído, que produce la adición de di- o tri-etanol-amina. Este efecto es todavía más fuertemente pronunciado en el caso de la amina secundaria dietanol-amina que en el caso de la amina terciaria trietanol-amina. Con respecto al Ejemplo comparativo 2.3, la reducción de las emisiones de formaldehído en función de la cantidad añadida y del tipo de la amina es de 27 a 84%.

Se ensayó la idoneidad técnica para aplicaciones de las mezclas de resinas. Por "tiempo de vida útil" se entiende el tiempo que transcurre hasta que el baño de tratamiento de impregnación, almacenado a 30°C, haya subido a una viscosidad (medida como el tiempo de derrame desde un vaso de boca ancha de 4 mm, norma DIN 53211, a 23°C) de más que 60 s (segundos), o hasta que el tiempo de penetración con un papel de ensayo definido haya subido hasta por encima de 70 s. La flexibilidad de los cantos se valoró con ayuda del ensayo de flexión a la temperatura ambiente (del recinto). Se indica el radio de flexión, con el que el canto justamente no se rompe todavía. La resistencia al hendimiento es una medida de la resistencia mecánica del material impregnado después del endurecimiento total de la resina para cantos. Para realizar la prueba, una tira de canto con una longitud de aproximadamente 30 cm, cuya arista más larga discurre paralelamente a la orientación de las fibras, se desgarrar en el centro por una longitud de por lo menos 10 cm paralelamente a la arista más larga. El valor máximo del hendimiento (división del papel transversalmente al desgarramiento, por desprendimiento de fibras individuales) se indica como profundidad en mm. La composición de las resinas se indica en la Tabla 1.

TABLA 2

Magnitudes características técnicas para aplicaciones y tiempo de vida útil

	Tiempo de vida útil a 30 °C en h	Tiempo de penetración a 70 °C en s	Radio de flexión en mm	Resistencia al hendimiento en mm
Ejemplo 2.1 (comparativo)	>24	1	6	2
Ejemplo 2.2	>24	5	6	3
Ejemplo 2.3	>24	1	6	2-3
Ejemplo 2.4	>24	1	6	2-3
Ejemplo 2.5	>24	1	6	2-3
Ejemplo 2.6	>24	1	6	2-3
Ejemplo 2.7 (comparativo)	>24	2	6	2
Ejemplo comparativo 2.1	4-5	2	6	2-3
Ejemplo comparativo 2.2	3	3	8	2-4
Ejemplo comparativo 2.3	-	150	8	3-4

Las resinas conformes al invento según los Ejemplos 2.2 hasta 2.6 proporcionan unas resinas que corresponden a las del estado de la técnica en lo que se refiere a la flexibilidad (radio de flexión) y a la resistencia al hendimiento. El tiempo de vida útil, es decir el tiempo durante el que se puede elaborar el baño de tratamiento de impregnación formulado, se ha prolongado manifiestamente en comparación con las resinas según la estado de la técnica (Ejemplos comparativos 2.1 hasta 2.3).

Ejemplo 3

Resina de urea y formaldehído no eterificada

150 g de una resina acuosa de urea y formaldehído no eterificada, usual en el comercio (proporción en masa de materiales sólidos de aproximadamente 55%, relación de formaldehído a urea, 1,9 mol/mol, determinada por ¹³C-NMR [es decir, resonancia magnética nuclear del carbono 13]; diluibilidad con agua a 20°C, por encima de 25 ml/g;

ES 2 273 942 T3

viscosidad medida como tiempo de derrame según la norma DIN 53 211 a 23°C: 13 s) se mezclaron con las adiciones indicadas en la Tabla 3 (M = una dispersión acuosa de un copolímero, exento de plastificantes, sobre la base de estireno y un éster de ácido acrílico, [®]Mowilith VDM 7830, proporción en masa de materiales sólidos, aproximadamente 50%, de Clariant GmbH; una solución de cloruro de amonio en agua, con 25 g de NH₄Cl en 100 g de la solución; S = sorbita, una solución acuosa con una proporción en masa de materiales sólidos de 70%; DEA = dietanol-amina; TEA = trietanol-amina); la mezcla se aplicó con rasqueta sobre un papel con una masa referida al área de la superficie de 60 g/m², el papel impregnado se secó durante 40 segundos en una estufa de aire circulante a 160°C. El grado de carga fue de 27 a 29% (masa de la resina secada referida a la masa del papel impregnado). Sobre el material impregnado así producido se aplicó con rasqueta un barniz endurecible por ácidos, usual en el comercio (Treffert GmbH, tipo 136-07 con el agente endurecedor Härter 176-01; sobre la base de polioles acuosos con aminoplastos) que tiene una masa referida al área de la superficie de hasta 14 g/m², y se secó a 155 hasta 160°C.

Las muestras de láminas así producidas se acondicionaron, antes de cada medición, durante tres días en el clima normalizado (a 23°C, con una humedad relativa del aire de 50%). La medición de la emisión de formaldehído se efectuó de acuerdo con la norma EN 717-2. Los valores medios de los valores medidos después de 1 a 4 horas se indican en la Tabla 3.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 3 Composición del agente de impregnación y resultados de la prueba de la emisión de formaldehído

	Ejemplo 3.1	Ejemplo 3.2	Ejemplo 3.3	Ejemplo 3.4	Comparativo
Dispersión de copolímero M g	170,1	171,3	169,3	169,9	168,3
Agua g	188,1	190,5	186,17	187,1	184,5
Solución de cloruro de amonio g	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
Sorbita g	1,7	1,7	1,7	.	.
Amina (tipo) g	(DEA) 1,7	(TEA) 5,0	(DEA) 3,2	(DEA) 2,5	.
Emisión de formaldehído en mg/(h·m ²)	1,6	1,4	1,3	1,5	1,8

ES 2 273 942 T3

El efecto de la adición de la amina se puede reconocer por los valores de la emisión de formaldehído. Se puede reconocer además que el efecto de la amina secundaria DEA supera con claridad al de la amina terciaria TEA.

Al añadir las sustancias auxiliares no aparece ninguna modificación de las magnitudes características relevantes para las aplicaciones, viscosidad (aquí determinada según la norma DIN 53 211, medida a 23°C) y penetración (determinada en un papel de ensayo), también después de almacenamiento de los baños de tratamiento de impregnación (a 30°C, a lo largo de 7 h). Puesto que la estabilidad en almacenamiento de las resinas de urea disminuye al añadir aminas, es recomendable llevar a cabo la adición de aminas por primera vez inmediatamente antes del comienzo de la impregnación.

Ejemplo 4

Resina de urea y formaldehído parcialmente eterificada

Se dispusieron previamente 623,7 g de formaldehído (como solución acuosa al 39%), 0,216 g de hidróxido de sodio (como solución acuosa al 50%) y 162,2 g de urea, y se calentaron a 80°C. Al llegar a 65°C, se añadieron 0,864 g de hidróxido de sodio (como solución acuosa al 50%). Se efectuó un aumento de la temperatura de aproximadamente 7°C debido a la exotermia. Después de haber llegado a 80°C se metiloló durante 15 minutos y a continuación se enfrió a 58°C. Luego se dejaron fluir 1.038 g de metanol en el transcurso de 20 min. En tal caso se prestó atención a que no se quedase por debajo de una temperatura de 40°C. Después de haberse terminado la adición de metanol, se añadieron 4,81 g de ácido nítrico (como solución acuosa al 53%). Se efectuó de nuevo un aumento de la temperatura de aproximadamente 7°C debido a la exotermia. Luego se calentó a 50°C y se eterificó a 50°C durante 60 min. A continuación se neutralizó con 2,376 g de hidróxido de sodio (como solución acuosa al 50%), la solución de reacción se enfrió a 25°C con un baño de hielo y el valor del pH se ajustó a 9,6 hasta 9,7. En un evaporador rotatorio se concentró a aproximadamente 432 g. El contenido de materiales sólidos se ajustó a continuación a 75% por adición de agua totalmente desalinizada (agua-VE) y el valor del pH se ajustó a 9,5 hasta 10,5.

La solución de resina tenía una proporción en masa de materiales sólidos (proporción no volátil) de 74,6%; un valor del pH de 9,7; una proporción en masa de formaldehído libre de 0,7%; la viscosidad a 23°C fue de 125 mPa.s. Según el análisis con ¹³C-NMR la relación cuantitativa material de n(urea) : n(formaldehído) : n(grupos de MeO) es de 1 mol : 1,94 mol : 1,58 mol.

Ejemplo 5

Prueba técnica de aplicaciones

En cada caso a 100 g de la solución al 75% de resina procedente del Ejemplo 4 se añadieron las cantidades de poli(etilenglicol) 400 (PEG), de ácido p-tolueno-sulfónico (TSS) así como de los otros agentes auxiliares indicados. La solución para impregnación del Ejemplo comparativo 5 no contiene ni amina ni sorbita. El baño de tratamiento de impregnación se ajustó en cada caso por adición de agua-VE a una proporción en masa de materiales sólidos (proporción no volátil) de 75% (determinada por desecación, durante 1 h a 120°C, en una pequeña cubeta de vidrio). Estos baños de tratamiento de resina se aplicaron con rasqueta sobre papeles con una masa, referida al área de la superficie, de 200 g/m² (cartón típico para cantos), y el papel impregnado se secó luego durante 90 segundos a 180°C (en una estufa de aire circulante). La cantidad aplicada de resina fue de 38 a 42% (la masa de la resina sólida referida a la masa del papel seco, sin impregnar).

Para la determinación de las emisiones de formaldehído, las muestras de cantos se acondicionaron, antes de cada medición, durante 3 días en el clima normalizado (a 23°C, con una humedad relativa del aire de 50%). La medición de las emisiones de formaldehído (como emisión-F) se efectuó según la norma EN 717-2. Las emisiones de formaldehído indicadas en la Tabla se enumeran como valores medios de los valores para 1 hasta 4 horas:

TABLA 4

Composición de los agentes de impregnación y emisión de formaldehído

Ejemplo	PEG	TSS	S	Amina	Emisión-F Clima normalizado mg/(h·m ²)
Ejemplo 5.1	36 g	3,3 g	1,7 g	2,0 g de DEA	1,1
Ejemplo 5.2	36 g	3,3 g	1,7 g	3,0 g de TEA	1,3
Ejemplo 5.3	36 g	3,3 g		2,0 g de DEA	1,2
Ejemplo Comparativo 5	36 g	3,3 g	.	.	1,7

Leyendas: PEG = poli(etilenglicol) aproximadamente 400 g/mol,
S = sorbita, solución acuosa al 70 %,
DEA = dietanol-amina,
TEA = trietanol-amina.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para disminuir la emisión de formaldehído desde láminas y cantos, utilizándose para la impregnación mezclas acuosas de resinas amínicas, que contienen aminas A alifáticas lineales, ramificadas o cíclicas, con por lo menos un grupo amino secundario, por lo menos un grupo hidroxilo y con 2 a 20 átomos de carbono, así como resinas amínicas B no eterificadas o por lo menos parcialmente eterificadas.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque las aminas A tienen exclusivamente grupos amino secundarios.
3. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado** porque en las aminas A el número de los grupos hidroxilo es por lo menos de igual magnitud que el número de los grupos amino.
- 15 4. Mezcla acuosa de resinas amínicas, que contiene aminas A alifáticas lineales, ramificadas o cíclicas, con por lo menos un grupo amino secundario, por lo menos un grupo hidroxilo y con 2 a 20 átomos de carbono, así como resinas amínicas B no eterificadas o por lo menos parcialmente eterificadas, conteniendo las resinas amínicas una proporción en masa de melamina en la resina amínica de más que 5% o de menos que 1%, cuando las aminas A contienen hidroxialquil-aminas terciarias.
- 20 5. Mezcla acuosa de resinas amínicas según la reivindicación 4, **caracterizada** porque las aminas A contienen exclusivamente grupos amino secundarios.
- 25 6. Mezcla acuosa de resinas amínicas según la reivindicación 4, **caracterizada** porque el número de los grupos hidroxilo en las aminas A es por lo menos de igual magnitud que el número de los grupos amino.
- 30 7. Mezcla acuosa de resinas amínicas según la reivindicación 4, **caracterizada** porque las aminas se seleccionan entre dietanol-amina, bis-(2-hidroxi-propil)-amina, bis-(3-hidroxi-propil)-amina, N-metil-etanol-amina, N-bencil-etanol-amina, (2-hidroxi-etil)-piperazina y N,N'-bis-(2-hidroxi-etil)-diamino-etano.
- 35 8. Mezcla acuosa de resinas amínicas según la reivindicación 4, **caracterizada** porque las resinas amínicas B tienen una proporción cuantitativa material de amino-triazinas, referida a la suma de las cantidades materiales de amino-triazinas y de urea, de 0 a 1 mol/mol; un contenido de formaldehído combinado por cada grupo amino de 0,5 a 2,0 mol/mol, y un contenido de grupos alcoxi que proceden del alcohol para eterificación combinado, por cada grupo amino de 0,0 a 2,0 mol/mol,
- 40 9. Mezcla acuosa de resinas amínicas según la reivindicación 8, **caracterizada** porque el contenido de grupos alcoxi, que proceden del alcohol para eterificación, por cada grupo amino, es por lo menos de 0,1 mol/mol, y porque los grupos alcoxi se seleccionan entre grupos metoxi, etoxi, n-butoxi e iso-butoxi.
- 45 10. Mezcla acuosa de resinas amínicas según una o varias de las reivindicaciones 4 a 9, **caracterizada** porque contiene adicionalmente un poli-(etilenglicol) C1 con una masa molar media numérica de hasta 2.000 g/mol.
11. Mezcla acuosa de resinas amínicas según una o varias de las reivindicaciones 4 a 10, **caracterizada** porque contiene adicionalmente un copolímero C2, que tiene por lo menos una proporción en masa de 50% de unidades que se derivan de (met)acrilatos de (hidroxi)alquilo y/o de ácido (met)acrílico.
- 50 12. Mezcla acuosa de resinas amínicas según una o varias de las reivindicaciones 4 a 11, **caracterizada** porque contiene adicionalmente urea, siendo de 0,5 a 5 cg/g la relación de la masa de la urea añadida a la masa de la resina amínica.
- 55 13. Mezcla acuosa de resinas amínicas según una o varias de las reivindicaciones 4 a 12, **caracterizada** porque contiene adicionalmente un alcohol de funcionalidad más alta con 3 a 6 grupos hidroxilo, siendo de 0,5 a 7 cg/g la relación de la masa del alcohol a la masa de la resina amínica.
- 60 14. Utilización de mezclas acuosas de resinas amínicas según una o varias de las reivindicaciones 4 a 13 para la producción de láminas de acabado y/o cantos, impregnándose papeles o un cartón con las mezclas acuosas de resinas amínicas y secándose a continuación.
- 65 15. Láminas de acabado o cantos, que se producen por impregnación de papel o cartón con mezclas acuosas de resinas amínicas según una o varias de las reivindicaciones 4 a 13.