



143245

1 4 3 2 4 5

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE PRODUCTOS DE CONDENSACION DE ALDEHIDO DE AMINOTRIARCINAS", a favor de la razón social suiza SOCIEDAD PARA LA INDUSTRIA QUIMICA EN BASILEA, domiciliada en Basilea, Suiza.

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Se ha descubierto que las aminotriarcinas respectivamente sus derivados reaccionan con aldehidos o materias que desprenden aldehido, especialmente formaldehido o sus polímeros bajo formación de nuevos productos de condensación valiosos.

10. Como sustituto de las aminotriarcinas entra en consideración especialmente el 2.4.6-triamino-1.3.5-triacina, denominado vulgarmente melamina, que ha demostrado ser muy especialmente favorable. A la par entran en consideración los derivados de la melamina que se obtienen por

1 4 3 2 4 5



- ejemplo por desamidación de la melamina, tales como melamio, melemio, melonio, o, según se forman por sustitución de uno o dos grupos amínicos por grupos OH, como amelina y amelida. Análogamente pueden ser llevados a la reacción
15. aún otros derivados en los cuales se halla sustituido una parte del grupo amínico por otros grupos de la más diversa índole, como por ejemplo, hidrógeno, halógeno, grupos arílicos, alquílicos o aralquílicos. Como sustitutos de tales derivados mencionamos las 4.6-diamino-1.3.5-triacina (formo-
20. guanamina), 2-cloro-4.6-diamino-1.3.5-triacina, 2-(p-oxifenil)-4.6-diamino-1.3.5-triacina, 2-fenil-4-amino-6-oxi-1.3.5-triacina y análogas. También puede partirse de tales derivados de las aminotriacinas en las que los átomos de hidrógeno de los grupos aminos son sustituidos total o
25. parcialmente por los grupos antes indicados, como por ejemplo triarilaminas simétricas, mono-, di-, trialquilmelaminas o aralquilmelaminas y similares. Entran en consideración además los isoderivados de las aminotriacinas en las que según la conocida posibilidad de transposición del
30. anillo de las triarcinas en su isoformo, los átomos de hidrógeno del nitrógeno anular también pueden ser reemplazados total o parcialmente por sustitutos de todas clases.

Como aldehído se menciona en primer término el formaldehído respectivamente sus polímeros como el para-

35. formaldehído, aunque también pueden ser empleados otros aldehídos, y eso, a parte de los alipáticos, también los aromáticos o heterocíclicos, como por ejemplo benzaldehído o furfurool.

La descripción siguiente tiene en consideración

40. especialmente la obtención de productos de condensación



143245

de formaldehido de la 2.4.6-triamina-1.3.5-triacina (melamina), aunque prácticamente tiene aplicación lo mismo para otras aminotriacinas respectivamente los derivados de aminotriacinas.

45. La melamina reacciona con facilidad sorprendente con soluciones acuosas neutras de formaldehido, y eso en todas las proporciones de la melamina con el formaldehido. Por una influencia prolongada en el frío se forman compuestos de metilol que en concentración apropiada, pueden
50. separarse de la solución en forma cristalina. En el calor los compuestos de metilol se forman ya al cabo de un tiempo muy corto, por ejemplo por cocción durante algunos minutos, y pueden ser separados por refrigeración. Por influencia sucesiva del calor se forman rápidamente bajo
55. condensación sucesiva resinas hidrófilas y luego hidrófobas cuyas últimas, en la refrigeración, o a una duración de reacción prolongada, se separan ya por el calor bajo formación de capas. Prolongándose aún la influencia del calor tiene lugar finalmente, pasando por una fase gomosa, un
60. endurecimiento para quedar convertido en un producto de polimerización insoluble. Según el producto de condensación deseado, puede ser interrumpida la reacción en una fase cualquiera de la condensación y recuperado el producto de condensación respectivamente de resinificación del
65. modo conocido por filtración, vaporización, separación, decantación, secado, etc. De este modo, toda la serie de los productos de reacción de los compuestos de metilol a base de las resinas hidrófilas y hidrófobas, puede tener aplicación de la más diversa naturaleza.
70. La concentración de los iones del hidrógeno es



143245

75. de gran influencia sobre la rapidez de la reacción. Tratándose de una reacción neutra o poco alcalina la condensación suele ser la más lenta. En una reacción debilmente ácida se consigue una aceleración muy pronunciada de la condensación. Un efecto parecido se logra con una reacción muy alcalina.

80. Según el modo de llevar a cabo la reacción, en todas las proporciones moleculares de melamina a formaldehído por ejemplo de 1 : 1 hasta 1 : 20, se forman fácilmente productos de condensación claros, hidrófilos o hidrófobos. Con ello, las propiedades hidrófobas de los productos de condensación son sumamente influenciadas especialmente por las condiciones de p_H - de las soluciones. Resulta que las resinas hidrófobas separadas, cuya polimerización no ha llegado a ser intensa, poseen la propiedad sorprendente de volver a convertirse en solución clara con ácido. Por adición de legía son precipitadas de nuevo, y pasan nuevamente a solución por adición de ácido. Esta propiedad la poseen no solo los productos resinosos de condensación de la melamina, sino también los compuestos de melamina-metilol, pudiendo ser aprovechada para diversas fines de aplicación, como por ejemplo, la precipitación de los productos de condensación sobre la fibra.

95. Para la obtención de productos de condensación técnicos, en muchos casos no es preciso llevar a la reacción tanta cantidad de formaldehído que como máximo puede ser combinada, puesto que también los productos de condensación obtenidos con menos formaldehído presentan buenas propiedades técnicas.

100. También se puede llevar a cabo la condensación en



143245

105. varias etapas, empleando primeramente en exceso ya melamina o formaldehido dejando después influir sobre la mezcla de reacción formada, en una o varias etapas, la componente contenida en aquella en escasez. Se puede dejar obrar, por ejemplo, sobre 1 mol de melamina 1/2 mol de formaldehido, y tratar el producto obtenido con cantidades sucesivas de formaldehido. También es factible obtener primero, productos de condensación con mucho formaldehido y llevarlos a la reacción con cantidades sucesivas de melamina.
110. En lugar de llevar a cabo la reacción de la melamina con formaldehido en solución acuosa, puede tener lugar también en medios orgánicos, obteniéndose directamente soluciones de los productos de condensación correspondientes en disolventes orgánicos, que pueden ser empleadas para la fabricación de lacas, o como adiciones para tales, por ejemplo lacas de nitrocelulosa. Como tales disolventes orgánicos, se mencionan por ejemplo alcohol etílico y butílico, o bien los glicéridos del ácido sebácico del aceite de linaza. La condensación también puede ser llevada a cabo en disolventes orgánicos-acuosos por ejemplo en alcohol acuoso al 50 %.
115. La condensación de melamina y formaldehido también puede ser verificada en ausencia de disolventes, por ejemplo bajo el empleo de paraformaldehido.
120. Al emplear disolventes puede ser ventajoso practicar la reacción en un recipiente cerrado (autoclave) lo que permite elegir la temperatura de reacción encima del punto de ebullición del disolvente, como por ejemplo tratándose de alcohol etílico.
125. Los productos de condensación de formaldehido de
- 130.



1 4 3 2 4 5

- la melamina obtenidos por la reacción descrita, poseen muy buenas propiedades de endurecimiento por calor, es decir, se convierten infusibles e insolubles bajo la influencia del calor; además son resistentes a la luz y
135. libres de color propio. Por este motivo se prestan a las más diversas aplicaciones, por ejemplo, en la industria de masas plásticas como masa de fundición, como aglutinante para la obtención de masas a prensar y productos laminados; además sirven para fines de encolado, especialmente en la
140. industria de la madera; luego para el apresto, para volver inarrugable, para matizar, para la obtención de teñidos sólidos resistentes al lavado, al agua y a la luz o de pigmentos de colorantes para impregnaciones resistentes al lavado o que repelen el agua; también se prestan como
145. aglutinantes para lacas o como adición a lacas, etc. En varios de estos fines de aplicación, muy especialmente en la obtención de masas para prensar, así como productos laminados, se manifiesta ser una gran ventaja la sorprendente resistencia al calor de los productos de condensación en el endurecimiento por calor, por no ser sujeto el
150. endurecimiento a límites de temperatura reducidos, sino por poder extenderse por un intervalo de temperatura muy amplio. En este respecto, las resinas de melamina se asemejan a las resinas de fenoles. Además, los productos
155. de condensación de formaldehído de la melamina presentan, en estado endurecido, una buenísima resistencia.al agua.

De un modo parecido como la melamina, pueden ser transformadas con formaldehído otras aminotriacinas respectivamente sus derivados en sus productos de condensación

160. correspondientes.



1 4 3 2 4 5

En lugar de practicar la condensación con las aminotriacinas solas, ella puede ser llevada a cabo con compuestos que bajo adición de aldehidos forman resinas, como fenoles, uréa, tiouréa, anilina y análogos, o mezclas de los mismos, pudiendo obtenerse productos de condensación de mezcla. También en este caso la condensación se puede verificar en varias etapas pudiendo, por ejemplo, ser añadido el componente, que ha sido introducido con posterioridad, a un producto de condensación primario obtenido mediante una cantidad suficiente respectivamente un exceso de formaldehido. Los productos de condensación de aminotriacina también pueden ser mezclados respectivamente ser condensados ulteriormente con otras resinas naturales o artificiales, por ejemplo, fenolformaldehido o productos de condensación de uréa, respectivamente de tiouréa de formaldehido. Además en cualquier estado de la condensación pueden ser añadidas otras substancias tales como colorantes, materias de relleno, medios de ablandecimiento, medios refractarios al agua, etc.

180. Ejemplo 1.

12,6 partes en peso (0,1 mol) de melamina se disuelven en el baño de agua hirviendo en 75 partes en volumen (0,8 mol) de formaldehido neutro al 32 % de vol, dejando reposar durante 10 minutos. Después se refrigera, separándose ya en esta operación copos. Al cabo de dos días se escurre la pulpa cristalina, se lava a fondo con alcohol, secando luego durante 5 horas a 60° C.

El producto obtenido es un polvo que en el microscopio aparece cristalino.

190. Análisis:



1 4 3 2 4 5

	C	H	N
calculado como $C_3H_6N_6 \cdot 6 CH_2O \cdot H_2O$	33,2	6,2	25,9
hallado	33,2	6,2	26,5

195. El compuesto funde a unos $150^{\circ} C$ formando un líquido claro que por calentamiento subsiguiente se transforma en un producto vítreo, duro e insoluble en el agua.

200. Muy análogamente, en lugar de los compuestos de hexamitol con menos formaldehído pueden obtenerse otros compuestos de metilol. Estos compuestos de metilol son solubles en agua caliente y se recristalizan al enfriarse. Por adición de ácido se obtienen soluciones que también en el frío permanecen claras. Estas soluciones de los compuestos de metilol también se prestan preferentemente como medios de impregnación, por ejemplo para productos textiles.

205. Ejemplo 2.

126 partes en peso de melamina (1 mol) son disueltas y llevadas a la reacción en el baño maría bajo refrigeración por reflujo en 424 partes en vol de formaldehído neutro (4 1/2 mol) al 31,8 % de vol. Después de 30 minutos, una pequeña prueba en la probeta, diluída con mucha agua, manifiesta un precipitado de resina. Al cabo de 40 minutos una prueba, diluída con el mismo volumen de agua, indica un precipitado de resina. Luego se enfría la solución. 235 partes en peso de este producto

215. de condensación de melamina-formaldehído se amasan con 50 partes en peso de celulosa, secando luego durante 2 horas en la cámara secadora por aire a $70-80^{\circ} C$. Entonces el producto es molido conjuntamente con 0,5 partes en peso de estearato de zinc y prensado en un pequeño molde en

220. forma de plato a una temperatura de $145^{\circ} C$ y unos 150 Kg/cm²



1 4 3 2 4 5

Los productos de prensado obtenidos que en un tiempo de prensado de 3, 1 1/2 y 1 minuto manifiestan una muy buena dureza y brillo, presentaban la admisión de agua siguiente:

	Tiempo de prensado a 145 ^o C	3 min.	1 1/2 min.	1 minuto
225.	después de 24 de reposo en agua a temperatura ordinaria	0,9 %	0,26 %	0,34 %
	después de 10 minutos de cocción en agua	0,34 %	1,0 %	1,6 %

Ejemplo 3.

230. Trabajando según el ejemplo 2 con la mitad de la cantidad de formaldehído, se obtiene un polvo de prensado muy parecido. Las características de prensado así como las propiedades de los productos prensados son aproximadamente iguales a las descritas en el ejemplo 2.

235. Ejemplo 4.

De 3 mol de formaldehído acuoso y 1 mol de melamina se prepara del mismo modo como en el ejemplo 2 una solución de condensación, de la cual una prueba diluída con 2 vol de agua presenta un precipitado de resina. 200 partes en peso de la solución obtenida se amasan con 40 partes en peso de celulosa; la mezcla se seca en una corriente de aire a 70-80^oC siendo luego molida con 0,4 partes en peso de estearato de zinc. La tabla siguiente demuestra la insensibilidad extraordinaria al calor del polvo de prensado incluso al emplear temperaturas de endurecimiento extremas, habiéndose invertido cada vez 2 minutos de tiempo de endurecimiento:

240. De 3 mol de formaldehído acuoso y 1 mol de melamina se prepara del mismo modo como en el ejemplo 2 una solución de condensación, de la cual una prueba diluída con 2 vol de agua presenta un precipitado de resina. 200 partes en peso de la solución obtenida se amasan con 40 partes en peso de celulosa; la mezcla se seca en una corriente de aire a 70-80^oC siendo luego molida con 0,4 partes en peso de estearato de zinc. La tabla siguiente demuestra la insensibilidad extraordinaria al calor del polvo de prensado incluso al emplear temperaturas de endurecimiento extremas, habiéndose invertido cada vez 2 minutos de tiempo de endurecimiento:

	Temperatura de prensado	145 ^o C	190 ^o C
245.	Colada y dureza al expulsar	muy buenas	muy buenas
250.	a) 10 minutos de cocción en agua	0,3 %	0,5 %



1 4 3 2 4 5

255. b) 10 minutos en ácido cítrico al 1%; estado después de la cocción

	0,2 %	0,15 %
--	-------	--------

Todas las piezas duras e inalteradas !

c) después de 24 horas de reposo en agua fría

	0,23 %	1,7 %
--	--------	-------

Dictamen después de 14 días de reposo en agua

Todas las piezas sin alteración alguna.

260. A parte de ser extraordinariamente insensible a la temperatura de prensado, el producto lo es también con relación a la duración del prensado, conforme indican las cifras siguientes:

265. Temperatura de prensado 170-1750.

Duración del prensado:

	Admisión de agua del producto prensado:	
	a los 10 minutos en agua hirviendo	a las 24 horas en agua a temperatura ordinaria
270. 1/4 de minuto	0,1 %	0,1 %
1/2 "	0,1 %	0,1 %
1 "	0,1 %	0,15 %
3 "	0,1 %	0,5 %

275. Al ser expulsados en caliente, todos los productos prensados resultan ser muy duros, y a pesar de una diferencia de 12 veces mayor en la duración del prensado, todos presentan el mismo color claro.

280. En lugar de verificar el secado de la celulosa impregnada en los ejemplos 2, 3 y 4 por aire corriente en la cámara de secado, la extracción del agua también puede tener lugar en el tambor de secado o en la cámara de vacío.

285. Sin embargo, también puede efectuarse el secado como es costumbre con las resinas de fenoles, en la laminadora-mezcladora, habiendo eliminado preferente y previamente



1 4 3 2 4 5

290. una parte del agua por destilación de la disolución de condensación antes de la impregnación. Con ello se forma rápidamente un terrón coherente que se deshace normalmente y que, después de una trituración gruesa, se deja prensar con flujo bien acondicionado.

Ejemplo 5.

295. La solución de resina-melamina descrita en el ejemplo 2 se emplea para impregnar papel alfa (A.) sin encolar y papel alfa encolado que contiene litófono (B.). Después, las tiras de papel secadas al aire son amontonadas y prensadas a unos 150 Kg/cm^2 a 145°C durante 10 minutos entre planchas de metal pulidas con lo que se obtienen productos homogéneos laminados que son muy resistentes incluso al calor, Manteniendo dichas planchas por ejemplo durante 16 horas a 130°C , el color queda del todo inalterado. Además, estos productos laminados presentan una absorción de agua notablemente baja quedando completamente inalterados tanto después de la prueba de cocción como después de permanencia en agua fría durante un día.

305. Ejemplo 6.

310. 1000 partes de melamina finamente dividida (8 mol) son tratadas bajo removido intenso en un baño de agua de 75° con 2280 partes en volumen de formaldehído al 31.5 % tecn. ($p_{\text{H}} = 3$) (24 mol). Después de 15 minutos, la mezcla de reacción ha llegado a su vez a 75° . Al cabo de 5 minutos más una prueba diluída con mucha agua produce una precipitación de resina. La solución de reacción se enfría enseguida y se obtiene una solución clara ^{cuyo} p_{H} equivale ahora a 7.

315. La solución de condensación se seca durante 16 ho-



1 4 3 2 4 5

ras a 65° sobre chapas en la cámara de vacío. Se produce un producto espumoso, seco, que después de la trituración en la prensa caliente puede ser prensado en piezas claras como el cristal. Estos productos prensados son muy refrac-

320. tarios al agua, según demuestran las cifras siguientes:

	1 minuto prensado a 175°	2 minutos prensado a 145°	3 minutos prensado a 145°
325. 24 horas en agua a temperatura ordinaria	0,1 %	0,1 %	0,2 %
10 minutos en agua hirviendo	0,1 %	0,2 %	0,15 %
2 1/2 horas en agua hirviendo	-	-	0,7 %

330. Ejemplo 7.

La solución de condensación obtenida según el ejemplo 6, es convertida debilmente fenolftaleinalcalina mediante un medio de acción alcalina, por ejemplo, lejía de sosa cáustica, secando a continuación exactamente como en el ejemplo 6. En este caso se obtiene un producto seco, que vuelve a disolverse en agua fría con facilidad. Tales soluciones pueden ser empleadas para obras de barnizado o impregnaciones, en caso dado con prensado en caliente subsiguiente.

340. Ejemplo 8.

126 partes en peso de melamina (1 mol), 360 partes en volúmen de disolución de formaldehido alcohólica al 41,8 % (5 mol), 300 partes en volumen de alcohol y 1 parte vol de ácido clorhídrico concentrado (0,01 mol) se calientan juntamente hasta ebullición bajo refrigeración en el aparato de reflujo. Después de unos 15 minutos todo ha quedado disuelto; al cabo de 45 minutos la solución de



1 4 3 2 4 5

350. reacción clara es refrigerada. Diluyendo una prueba con agua, se separa inmediatamente resina. Una prueba vertida sobre cristal y endurecida a 150°C produce una película dura y clara.

Ejemplo 9.

355. 50 partes en peso del compuesto de metilol de la melamina, mencionado en el ejemplo 1, se añaden a 80 partes en volumen de alcohol butílico y 0,5 partes en vol de legía de sosa cáustica concentrada, calentando durante 1/4 de hora hasta ebullición. Se obtiene una disolución casi clara que en capa delgada se seca y endurece rápidamente al calor formando una laca dura. Tales soluciones en alcohol butílico, pueden ser añadidas por ejemplo a lacas de nitrocelulosa con el fin de prestarles dureza y poder de relleno.

360.

Ejemplo 10.

365. 126 partes en peso de melamina (1 mol) se condensan hirviendo durante 30 minutos en el aparato de reflujo sobre la llama libre con 280 partes en vol de formaldehído neutro al 32 % de vol (3 mol), destilando la solución de reacción en el vacío a unos 60°C hasta formar un jarabe espeso. Este último, después de añadir un medio de ablandecimiento, por ejemplo glicerina, se vierte ventajosamente en moldes y se endurece a temperatura que aumenta paulatinamente. Se obtienen masas de fundición cristalinas muy claras, de gran dureza e impermeabilidad.

370.

Ejemplo 11.

375. 63 partes en peso de melamina (1/2 mol) y 120 partes en peso de uréa (2 mol) se disuelven en un baño de agua hirviendo en 435 partes de volumen de formaldehído



1 4 3 2 4 5

380. al 31 % de vol (4,5 mol) dejando reaccionar durante 1/2 hora . A la refrigeración una prueba verificada segregaba resina. A continuación toda la solución se amasa con 120 partes en peso de celulosa, secando y moliéndola. El polvo obtenido, al ser prensado durante 3 minutos a 145°C, tiene un muy buen flujo y da productos prensados de buena calidad del tipo de la resina^{de}/carbamida. Evidentemente en lugar de uréa también puede recurrirse a una mezcla de uréa y tiouréa y tiouréa sola.

Ejemplo 12.

390. Una mezcla de 50 partes en peso de melamina (0,4 mol), 37,3 partes en peso de fenol (0,4 mol) y 119 partes en volúmen de formaldehído al 40,3 % en vol se dejan reaccionar durante 1/2 hora en una solución debilmente ácida a unos 95°C., después de lo cual la solución presenta dos capas. Todo el producto de condensación se amasa con 60 partes en peso de celulosa, moliendo y secando luego. El polvo obtenido presenta un buen flujo y se deja prensar en la prensa caliente del modo conocido.

Ejemplo 13.

400. Con objeto de demostrar la influencia importante que tiene la concentración de los iones hidrogenados sobre la rapidez de formación de resinas, se ha llevado a cabo la siguiente serie de ensayos.

405. Se disolvió, hirviendo, 1/4 de mol de melamina con 3/4 de mol de formaldehído acuoso, neutro al 31 % de vol, dejándolo reaccionar durante 20 minutos en el aparato de reflujo. Después se enfriaba. La solución de base del producto de condensación de la melamina es aún diluible con claridad, con agua. Cada 5 ccm de esta solu-



143245

ción se mezclaron con la adición catalítica a examinar siguiendo la condensación y observación en el baño de agua hirviendo.

410.

143245

No.	adición	reacción	pH unos	apariencias de la condensación	respectivamente comportamiento de la solución de condensación	
415.	1. 1 ccm NaOH n/1	fenolftaleina rojo pronuncia- do	12,5	después de 3' de refrigeración tur- bio	después de 6' en caliente, turbio	después de 15' se segregó resi- na, caliente líquida
	2. 0,05 ccm NaOH n/1	fenolftaleina rojo	11,0	después de 60' re- frigerado, turbio	" 140' " "	-
	3. solución origi- nal	girasol azul tiazol incolo- ro	7,5	después de 45' id. id.	" 90' " "	-
420.	4. 0,05 ccm HCl n/1	girasol debil- mente azul	7,0	-	" 3' " "	después de 6' caliente dura, blanca
	5. 0,2 ccm HCl n/1	girasol neutro	6,0	-	-	después de 2' id. id.
425.	6. 1,0 ccm HCl n/1	girasol debil- mente ácido	5,5	-	-	después de 1' id. id.
	7. 0,3 ccm HCl concentrada	rojo Congo	5,0	-	-	después de 1/2' caliente clara
430.	8. 1,0 ccm HCl concentrada	pardo rojo Congo	3,0	-	-	después de 2 1/2' caliente cla- ra gelatinificada
	9. 2,0 ccm de HCl concentrado	azul Congo	1,0	-	-	después de 3' id. id.

435. De las aparencia_s de la condensación, turbación al frío, al calor y al endurecimiento del producto de condensación, se observa claramente que las adiciones más mínimas de ácido, que apenas condicionan una variación del pH, ya aumentan de un modo sorprendente la rapidez de reacción. Cantidades mayores de ácido provocan otra aceleración, la cual, sin embargo, se mantiene en límites normales. Por otra parte, es muy sorprendente 440. que también con catalizadores básicos se consigue una acelera- ción de la reacción, la cual no obstante no se manifiesta con

1 4 3 2 4 5



tan reducida cantidad de base como en el caso con el ácido.

Ejemplo 14.

445. 126 partes en peso de melamina (1 mol), 90 partes en peso de para-formaldehído (3 mol de formaldehído) y 145 partes en peso de serrín, así como 1 1/2 partes en peso de estearato de zinc se mezclan íntimamente en el molino de rodillos, prensando el polvo obtenido a 145°C aprox. 200 Kg/cm² durante 2 minutos en un molde cualquiera.

450. En buenas condiciones de flujo se obtiene un producto de prensado duro, de brillo bonito, cuya absorción de agua, después de 10 minutos de permanencia en agua hirviendo, importa 1,1 %.

455. De un modo parecido pueden ser tratados los compuestos del metilol de la melamina con serrín para polvo de prensar, a cuyo fin la mezcla es homogenizada ventajosamente en caliente en la laminadora-mezcladora. El terrón obtenido puede ser pulverizado en grueso, resultando un polvo de prensado antihigroscópico. Los productos prensados presentan una absorción de agua de 0,5 % después de haber sido sometidos a la cocción en agua durante 10 minutos.

Ejemplo 15.

465. 252 partes en peso de melamina (2 mol) se calientan durante 25 minutos hasta ebullición, en el aparato de reflujo sobre la llama libre, con 850 partes en volumen de formaldehído neutro al 32 % en vol (9 mol). La solución cristalina es destilada en el baño de agua en vacío a 60-70°C hasta formar un jarabe. 385 partes en peso de dicho jarabe, correspondientes a 260 partes en peso de

470.



7 4 3 2 4 5

residuos secos, se remueven con 90 partes en peso de yeso añadiendo, para diluir, la cantidad de alcohol al 50 % necesaria para obtener una cola lista para ser aplicada. Dicha cola se aplica en un lado de 5 planchas de madera delgadas que se colocan unas encima de otras, a modo de contraplacado, de forma que la superficie superior e inferior quedan sin capa de cola. El encolado propiamente dicho tiene lugar en la prensa para contraplacado durante 30 minutos a una presión de algunos Kg/cm² y 100°C de temperatura de endurecimiento. Se obtiene una plancha de madera contraplacada de un encolado excelente que incluso en agua hirviendo resulta completamente impermeable.

Ejemplo 16.

50 partes en peso de nitrocelulosa ("lana al 1/2 segundo") se disuelven en una mezcla de 10 partes en peso de tricresilfosfato, 10 partes en peso de alcohol butílico, 50 partes en peso de éster acético y 40 partes en peso de toluol. A la solución muy espesa en forma de pasta obtenida se añaden, removiendo, 100 partes en peso de una solución de resina de melamina alcohólica (véase ejemplo 3). La solución muy clara obtenida se diluye para ser aplicada con una mezcla de partes iguales de toluol, alcohol absoluto y éster acético. Vertida sobre cristal o metal, la solución se seca con claridad cristalina y muy lisa, y siendo endurecida a temperatura paulatinamente creciente, manteniéndola durante 1/2 hora aproximadamente a 120°C, resultan películas de muy buena impermeabilidad y dureza.

Ejemplo 17.

Un tejido de algodón blanqueado fué impregnado en el baño de apresto siguiente:



143245

80 partes en peso de fécula de patata se removieron con agua fría llevando a cocción después de haber añadido 1000 partes en peso de agua. Después de la refrigeración se añadieron 10 partes en peso de la solución resinosa de melamina descrita en el ejemplo 4. Después de la impregnación se retorció el tejido y se lo secó a temperatura ordinaria. A continuación se lo sometió durante 4 minutos a un endurecimiento a 140°C . Las pruebas de lavado que se llevaron a cabo con el tejido así tratado demuestran que el tejido, aún después de haber sido lavado 4 veces, todavía ofrece al contacto cierta rigidez, lo que no ocurre con el apresto de fécula corriente.

Ejemplo 18.

Se prepara una resina de melamina compuesta de 1 mol de melamina y $4\frac{1}{2}$ mol de formaldehído, según se ha descrito en el ejemplo 2. Después de 30 minutos de condensación la solución es destilada en el vacío a $60-70^{\circ}$ hasta formar un jarabe que durante la noche se coagula en forma de gelatina que, después del secado durante varios días al aire, se descompone en masa arenácea vítrea. El producto se desmenuza, endureciéndolo durante 1 hora a 120°C . Con ello se ha convertido insoluble en agua, pero aún es soluble en ácido.

2 partes en peso de este producto endurecido se disolvieron a 70°C con 10 partes en vol de ácido clorhídrico concentrado, que luego se diluyeron en 400 partes en vol de agua, neutralizando con legía de sosa cáustica. Se forma una dispersión fina y blanca. En este líquido de lavaje de 35°C se tratan durante 20 minutos 10 partes en peso de hilo de seda artificial de viscosa, añadiendo

1 4 3 2 4 5



535. entonces 2 % de sulfato sódico cristalizado, relativo al hilo, pasando durante 30 minutos más en el baño. A continuación el producto se lava con agua y se seca. La seda artificial tratada de este modo presenta un matíz de intensidad mediana que no desaparece al ser lavado en caliente con jabón.

Ejemplo 19.

540. 63 partes en peso de melamina (1/2 mol) se dejaron reaccionar durante 10 minutos en el baño de agua hirviendo, agitando de vez en cuando, con 300 partes en peso de formaldehído neutro al 30 % en peso. Después se enfría, solidificándose la solución de metilol-melamina obtenida en forma de una pasta blanquecina.

545. 96 partes en peso de dicha pasta se remueven con 100 partes en volumen de agua caliente, calentando hasta obtener una solución clara, después se refrigera llevando el volumen con agua a 190 partes en volumen. Como medio de ablandecimiento se añade luego una solución de 1,35 partes en peso del éster ácido monocarbónico de sulfoftal-ácido y alcohol cetílico en 10 partes de peso de agua.

550. Se impregnó en dicha solución a temperatura ordinaria una pieza de crespón de algodón blanqueado, reduciendo por prensado a 170 % del peso seco, secando después y endureciendo luego durante 4 minutos a 150°C sobre una plancha metálica. Finalmente, se sometió la pieza a la saponificación durante 15 minutos a 90°C con una solución de 5 partes en peso de jabón de Marsella y 1 parte en volumen de amoniaco en 1000 partes en volumen de agua. El tejido obtenido presenta un contacto blando y una mejora notable

555.

560. en relación a la resistencia contra el arrugamiento, en

1 4 3 2 4 5



oposición al crespón de algodón sin tratar.

Ejemplo 20.

565. 1,1 partes de formoguanamina (4,6-diamino-1.3.5-triacina, B.25 534 /1892/) (0,01 mol) son tratadas durante 4 1/2 horas en el baño de agua hirviendo con 3 partes de formaldehido neutro al 30 % (0,03 mol), refrigerando después. Se obtiene una solución clara que diluída con agua segrega resina. Cuando la solución antedicha es aplicada sobre una base y es secada y endurecida a temperatura elevada, se obtiene una capa clara, dura e impermeable.

570.

Ejemplo 21.

575. 25,4 partes en peso de amelina (2-oxi-4.6-diamino-1.3.5-triacina) (= 0,2 mol) se suspenden en 188 partes en volumen de formaldehido al 32 % en vol (= 2 mol), añadiendo 8,6 partes en volumen de ácido clorhídrico concentrado (= 0,1 mol) y sometiendo todo a la cocción en el aparato de reflujo sobre la llama libre durante unas 6 horas. La solución se mezcla con legía de sosa cáustica hasta que empiece a enturbiarse, impregnando con ella 20 partes en peso de celulosa molida. La pulpa obtenida es neutralizada por completo bajo amasamiento con n/1 NaOH, secándose la masa a 70°C en la cámara de secado. Luego el producto es molido y prensado durante 3 minutos a 145°C bajo una presión de 300 Kg/cm². Se obtienen productos duros y transparentes.

580.

585.

Ejemplo 22.

590. 70,8 partes en peso (= 0,2 mol) de trifenilmelamina sim. se disuelven hirviendo sobre el baño de agua en el aparato de reflujo con 63,5 partes en volumen de formaldehido alcohólico neutro al 42,6 % en vol, (= 0,9 mol CH₂O),



1 4 3 2 4 5

0,6 partes en volumen de ácido sulfúrico concentrado y
63,5 partes en volumen de alcohol al 95 % en vol. Al cabo
de algunos minutos se forma una solución clara que se opa-
liza después de refrigerada en agua glacial. El producto
de condensación formado se neutraliza con NaOH alcohólico
siendo luego precipitado por completo por adición de agua
glacial. Se le separa entonces del agua por filtración y
se seca en la cámara a 60°C. Resulta un polvo blanco que
por fundición a 150-200° se transforma en resina clara,
quebradiza, que es insoluble en alcohol y bencina, pero es
soluble en benzol, toluol, acetona, etc.

Ejemplo 23.

Una mezcla de 7,3 partes en peso de 2-cloro-4.6-
diamino-1.3.5-triacina (monoclormelamina) (1/20 mol) fina-
mente pulverizado, 22,0 partes en vol de formaldehído al
40,8 % en vol (6/20 mol), 12 partes en vol de alcohol al
95 % y 1 parte en vol de ácido sulfúrico al 50 % en vol
se calientan hasta ebullición sobre el baño de agua, agi-
tando, quedando disuelto por completo dentro de pocos
minutos. Entonces, la solución se pone turbia, por cuyo
motivo se la deja hervir aún 1/2 hora más sobre la llama
libre en el aparato de reflújo, hasta resultar una solu-
ción clara. A continuación se destila en el vacío, obte-
niéndose el producto de condensación en forma de un jarabe
claro como el cristal. Al diluir con agua, alcohol o
legía se precipita en forma de sedimento blanco amorfo.

Triturando por ejemplo finamente el producto pre-
cipitado blanco obtenido de 10 partes en peso de jarabe
por neutralización con NaOH con 15 partes en volumen de
alcohol, se obtiene una suspensión viscosa. Siendo aplica-

1 4 3 2 4 5



da esta última ^{en} /capa delgada sobre madera chapeada apilada en aspa y sometida al encolado durante 1/2 hora a 100°C a una presión de 5-10 Kg/cm², se obtiene una plancha contraplacada normal de buena impermeabilidad.

625. Mezclando por ejemplo 15 partes en peso del jarabe ácido de resina de clormelamina con 7 partes en peso de serrín y secando a 60°C, añadiendo por molturación 0,6 partes en peso de CaCO₃, se obtendrá un polvo que, prensado a 150-160°C a una presión de unos 300 Kg/cm² produce, mecánicamente, productos de prensado muy resistentes, de color pardo claro y transparentes de buena impermeabilidad.

Ejemplo 24.

635. 6,3 partes en peso de melamina (1/20 mol), 15 partes en vol de formaldehido alcohólico al 41,8 % (4/20 mol), 15 partes en vol de alcohol absoluto, 0,1 parte de vol de ácido clorhídrico conc. (1/100 mol) y 6 partes en peso del monoglicérido del ácido limólico se dejan reaccionar juntas durante 3 1/2 horas en el aparato de reflujo sobre el baño de agua hirviendo. Se produce un líquido aceitoso algo turbio, debilmente amarillento, que, por destilación sucesiva, se solidifica finalmente formando una masa gomosa, viscosa clara. Sin embargo, cuando antes de la solidificación se diluye el producto de condensación aceitoso con algo de benzol y después de haber añadido oportunamente un secante se lo aplica sobre una base, y al cabo de algún tiempo se secará al aire para formar capas duras claramente transparentes, que no se dejan rayar con la punta del clavo.

645. Ejemplo 25.
- 650.

1 4 3 2 4 5



655. 4,7 partes en peso de melamio (Kahlbaum) (= 2/100 mol) se calientan en el baño de aceite de 110°C con 20 partes en vol de ácido fórmico y 8,5 partes en vol de solución de formaldehído alcohólica al 42,8 % en vol (= 12/100 mol) así como 1 parte en vol de ácido sulfúrico al 50 % con lo que se evapora el alcohol en su mayor parte. Después de unos 30 minutos se forma una solución casi clara del producto de condensación que pronto se convierte en aceitosa y finalmente gelatinosa.

660. Cuando la solución de condensación formada, antes de gelatinarse es vertida sobre vidrio y mantenida en el horno a 60°C, primero se pondrá gelatinosa, endureciéndose luego formando una película dura y clara.

665. Mezclando la solución de condensación con alcohol, agua, soluciones de bases, etc., se precipitará un producto blanco y amorfo.

670. Sin embargo, cuando por ejemplo se diluye la solución de condensación con ácido fórmico, se obtienen soluciones que, según el grado de dilución, son diluibles perfectamente en agua, o bien que, diluidas con agua, producen soluciones coloidales opalescentes hasta blanquecinas, de las cuales, por separación por salificación o neutralización, se precipita el producto de condensación amorfo del melamio.

675. Ejemplo 26.

680. 27,8 partes de melamina molida (0,3 mol), 52,8 partes de acetaldehído (1,2 mol) y 200 partes en vol de alcohol al 95 % se calientan hasta ebullición bajo refrigeración en el aparato de reflujo. Al cabo de 1 3/4 horas toda la melamina queda disuelta. La solución se mantiene

1 4 3 2 4 5



aún durante $3/4$ de hora más a la ebullición, refrigerando luego. La solución obtenida resulta clara. La destilación de la misma deja una resina clara quebradiza.

Ejemplo 27.

685. 25,2 partes de melamina molida (0,2 mol) y 63,6 partes de benzaldehido (0,6 mol) se calientan hasta ebullición en una pequeña retorta con dispositivo refrigerado por aire superpuesto, para permitir el escape del agua de reacción. Al cabo de $1/2$ hora queda disuelta la melamina. Una prueba sacada de la solución se solidifica en el frío formando una resina quebradiza, soluble en alcohol bencílico. La masa de reacción es mantenida aún durante $1/2$ hora más a la ebullición, siendo refrigerada después. La resina clara sigue siendo soluble aún en alcohol bencílico.
690. Cuando en lugar de 63,6 partes de aldehido bencílico se emplean 127 partes, es decir, doble cantidad del mismo, se obtendrá una resina muy parecida.
- 695.

N O T A

Es objeto de esta patente de invención que se solicita "Procedimiento de obtención de productos de condensación de aldehido de aminotriarcinas", que se caracteriza y define por las reivindicaciones siguientes que constituyen su novedad y sobre las cuales ha de recaer la propiedad y explotación exclusiva:

700. 1. Procedimiento de obtención de productos de con-
- 705.

143245



densación aldehídicos, caracterizado por llevar a la reacción aldehidos, respectivamente materias que desprenden aldehido con aminotriacinas, respectivamente sus derivados.

710. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que como aminotriacina se emplea el 2.4.6-triamino-1.3.5-triacina (melamina).

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1-2, en el que como aldehido se emplean formaldehido o sus polímeros.

715. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1-3, en el que se emplean medios de condensación, especialmente de naturaleza ácida o básica.

720. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1-4 en el que, bajo adición de sustancias sucesivas capaces de producir productos de condensación con aldehídos, se obtienen resinas de mezcla.

6. Procedimiento de obtención de productos de condensación de aldehido de aminotriarinas.

La presente memoria consta de veinticinco hojas, foliadas y escritas por una sola cara.

Barcelona, a 26 de septiembre de 1936.

SOCIEDAD PARA LA INDUSTRIA QUIMICA EN BASILEA.

p.a.

JAIME ISERN

D. D.

Jaime Isern