

P - 5619

Nº 43811 - Case 2669



11

177536

11 ABR. 1947

177536

MEMORIA DESCRIPTIVA  
 para solicitar  
 P A T E N T E D E I N V E N C I O N  
 en  
 E S P A Ñ A  
 por VEINTE años.

a nombre de AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 30 Rockefeller Plaza, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"UN METODO DE PRODUCIR MELAMINAS DE METILOL  
 METILADAS SOLUBLES EN AGUA".

-0-

Este invento se refiere a la producción de melaminas de metilol metiladas solubles en agua.

La alcoilación de melaminas de metilol para la producción de resinas orgánicas solubles en disolventes, adecuadas para barnices, ha sido descrita ya, por ejemplo, en la patente norteamericana nº 2.197.357. Sin embargo, es-



177536

tos productos son prácticamente insolubles en agua y, por tanto, no son adecuados para usarlos en solución acuosa. Las resinas de este tipo, solubles en agua, son con frecuencia deseables, especialmente para su empleo en el tratamiento de textiles, o usos similares.

Uno de los objetos de este invento es preparar una melamina de metilol alcohólica que sea ilimitadamente miscible con agua.

Otro objeto es preparar melaminas de metilol metiladas, solubles en agua, en forma de resinas incoloras, que sean esencialmente estables de un modo permanente.

De acuerdo con el invento, las melaminas de metilol metiladas, solubles en agua, se preparan haciendo reaccionar metanol con una melamina de polimetilol en presencia de un ácido y solamente durante el tiempo que sea necesario para obtener una solución clara, después de lo cual esta solución se neutraliza y concentra por destilación bajo alto vacío, hasta que se obtiene un jarabe viscoso, esencialmente anhidro. Este jarabe, al enfriarse, forma un sólido resinoso claro e incoloro, que es ilimitadamente miscible con agua.

Los siguientes son ejemplos específicos del invento, dados con fines de ilustración y no de limitación; las partes, donde se mencionan, son en peso.

Ejemplo 1

A 200 partes de metanol se añaden 100 partes de melamina de hexametilol seca y 0.25 partes de ácido oxálico cristalino. Esta mezcla se calienta con reflujo y se hier-



177536

ve suavemente durante 15 - 60 minutos hasta que se obtiene una solución clara, después de lo cual la solución se neutraliza inmediatamente a un pH de 7 - 8 por la adición de sosa cáustica diluida. La solución neutralizada se enfría, se clarifica por filtración y luego se concentra por destilación en el vacío. La destilación puede iniciarse a una temperatura de 40 - 50°C, bajo un vacío moderado y se continúa hasta que se alcanza una temperatura de 90°C bajo un vacío de 688 - 739 mm., para obtener un jarabe esencialmente anhidro. El jarabe puede verterse en cápsulas o similares adecuadas y dejarse enfriar hasta formar una resina sólida, clara e incolora. Esta resina es permanentemente estable e ilimitadamente miscible con agua. Alternativamente, el jarabe puede mezclarse con cualquier cantidad adecuada de agua para dar una solución clara y estable para su empleo como tal o sometida a ulterior dilución, si se desea.

Ejemplo 2.

810 partes de formaldehído acuoso al 37% (10 moles) se alcalinizan ligeramente (pH 7 - 8) por adición de sosa cáustica y se añaden 378 partes de melamina (3 moles). La mezcla se calienta a 70°C bajo reflujo y tan pronto como se obtiene una solución clara, se añaden 1800 partes de metanol junto con 1.9 partes de ácido oxálico. La mezcla se hierve ahora suavemente durante unos pocos minutos y luego se alcaliniza ligeramente (pH 8 - 8.5). La solución se enfría, se aclara por filtración y luego se concentra por destilación en el vacío. La destilación puede iniciarse a una temperatura de 40 - 50°C bajo un vacío moderado y luego se continúa



177536

hasta que se llega a una temperatura de 90°C bajo un vacío de 688 - 739 mm., para obtener un jarabe esencialmente anhidro. El jarabe puede tratarse como en el Ejemplo 1.

5 En lugar de la melamina de hexametilol, pueden emplearse otras melaminas de polimetilol, bien en forma seca, bien en soluciones acuosas.

10 Las melaminas de polimetilol pueden prepararse en cualquier manera adecuada combinando 2-6 moles de formaldehído con 1 mol de melamina. Así, se obtiene una melamina de hexametilol cristalina calentando una mezcla acuosa neutra que contiene 8 moles de formaldehído y 1 mol de melamina hasta que se obtiene una solución clara y, al dejar enfriar la solución, la melamina de hexametilol cristalina precipita después de un reposo de varios días. Este método de preparación no es en general comercialmente factible a causa de los bajos rendimientos del producto cristalino, incluso después de un reposo de 2 o 3 días. Cuando se desee una melamina de polimetilol en la que 4 - 6 moles de formaldehído estén combinados con 1 mol de melamina, es en general necesario emplear un exceso de formaldehído. Así, con una mezcla de reacción que contiene 6 moles de formaldehído y 1 mol de melamina, se obtiene un producto que contiene unos 5 moles de formaldehído combinado.

25 Las melaminas de polimetilol pueden prepararse de un modo esencialmente cuantitativo mediante un procedimiento modificado. Para la producción de melamina de hexametilol, se añade 1 mol de melamina a 6.5 moles de formaldehído (solución acuosa al 37%) regulados previamente a un



177536

pH de 8.8 - 9.0. Esta mezcla se calienta a 80°C en 30 minutos y se mantiene a esa temperatura durante unos 15 minutos más. La mezcla de reacción se vierte en bandejas o similares y, al enfriarse, forma una masa sólida que se fragmenta en pequeños trozos y este producto se seca a 40 - 50°C. Al secarse, la melamina de hexametilol tiene la forma de trozos sueltos quebradizos que no presentan tendencia a aglutinarse, y estos trozos pueden molerse con facilidad hasta la forma de fino polvo. El análisis del contenido de nitrógeno, etc., indica que este producto es melamina de hexametilol que contiene 1 mol de agua de cristalización. Un producto similar puede obtenerse llevando a cabo la reacción a la temperatura ambiente pero, en tal caso, se requieren 4 - 6 horas para la completa solución de la melamina. En forma similar pueden prepararse otras melaminas de polimetilol.

Se requiere algo de formaldehído en exceso para obtener productos con 4 a 6 moles de formaldehído combinado por mol de melamina, pero no se precisa exceso de formaldehído en los casos en que se desee una relación de combinación inferior a 4 : 1. No es necesario envejecimiento de las soluciones reaccionadas de melamina y formaldehído para obtener las correspondientes melaminas de polimetilol, ya que las soluciones pueden concentrarse dentro de los 15 minutos que siguen una vez que se han vuelto claras. Si se desea, la solución de melamina de polimetilol puede secarse por pulverización en condiciones adecuadas.

Evidentemente, está claro que la melamina de polimerilol no precisa secarse antes de la reacción de la



177536

misma con el metanol. La melamina y el formaldehído, en cualquier proporción deseada, pueden hacerse reaccionar en cualquier grado preciso y el metanol puede añadirse directamente a la solución de reacción. Esto queda específicamente  
5 ilustrado por el Ejemplo 2.

En lugar del ácido y álcali específicos a que se ha hecho referencia para la producción del producto metilado, será evidente que podrán ser substituidos los mismos por otros ácidos y álcalis en cantidades equivalentes. Análogamente, la cantidad de metanol empleada puede ser varia-  
10 da considerablemente aunque, para fines prácticos, es comercialmente antieconómico usar más de la necesaria para obtener los productos deseados. La temperatura y el grado de vacío usados para la fase de deshidratación en la preparación  
15 del producto metilado podrán modificarse también en cierta medida. Sin embargo, la duración de la reacción inicial es de gran importancia desde el punto de vista de la obtención de productos solubles en agua y esta duración debe ser restringida al valor necesario para dar una solución clara. El  
20 exceder esta duración en una cantidad considerable da un producto que tiene una tolerancia muy disminuida con respecto al agua.

Las resinas de melamina de metilol metilada preparadas de acuerdo con el presente invento o las soluciones de las resinas en agua son de una estabilidad esencial-  
25 mente permanente y han resultado ser especialmente valiosas en el tratamiento de productos textiles como, por ejemplo, para impedir el encogimiento de la lana o para mejorar la



177536

resistencia del algodón, del rayón, etc. a los dobleces.  
Las resinas sólidas pueden usarse en la industria de los  
plásticos como materiales favorecedores de la fluidez en  
los productos moldeados de urea-aldehído y triazina-aldehído  
5 (por ejemplo, melamina-aldehído), así como para mejorar pro-  
ductos laminares. Las resinas pueden emplearse también pa-  
ra revestir, o tratar de otro modo, papel y materiales fi-  
brosos o absorbentes similares. Las resinas de melamina de  
metilol metilada del presente invento pueden hacerse infu-  
10 sibles e insolubles calentándolas en presencia de adecuados  
catalizadores ácidos de endurecimiento. Estas resinas pue-  
den mezclarse con otras resinas o similares compatibles,  
por ejemplo, resinas del tipo glyptal solubles en agua, ce-  
lulosa de metilo, etc.

15 Se entenderá que en los procedimientos espe-  
cíficos descritos podrán introducirse modificaciones diver-  
sas sin apartarse por ello de la finalidad del invento.

Esta solicitud, que corresponde a la presen-  
tada en los Estados Unidos de América el 13 de Noviembre de  
20 1941 bajo el n<sup>o</sup> 419.040, se acoge a los beneficios del ar-  
tículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- O - N O T A - O -

Los puntos de invención propia y nueva que  
se presentan para que sean objeto de esta Patente de Inven-



177536

ción en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1º. - Un método de producir melaminas de metilol metiladas, solubles en agua, caracterizado por hacer reaccionar alcohol metílico con una melamina de polimetilol, en condiciones ácidas, hasta que se obtenga una solución clara, neutralizar la solución en esencia inmediatamente, y deshidratar la solución neutralizada.

10 2º. - Un método según se reivindica en el punto 1º, caracterizado por el hecho de que la solución neutralizada es deshidratada destilándola bajo un alto vacío.

3º. - Un método según se reivindica en los puntos 1º o 2º, caracterizado por el hecho de que la citada melamina de polimetilol es melamina de hexametilol.

15 4º. - Un método de producir melaminas de metilol metiladas solubles en agua.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de ocho hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 11 ABR. 1947

P. A.

Alberto de Eizaburu