

230767



• 6

0767

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA SOLUCION ESTABLE DE UN PRODUCTO DE CONDENSACION ENDURECIBLE A BASE DE MELAMINA, TIUREA Y FORMALDEHIDO", a favor de CIBA SOCIETE ANONYME, de nacionalidad suiza, domiciliada en BASILEA, (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una solución estable de un producto de condensación endurecible a base de melamina, tiourea y formaldehido.

5. Ya es conocido el preparar resinas mixtas endurecibles a base de melamina, tiourea y formaldehido. Ya se ha descrito, asimismo, el estabilizar soluciones ácidas, acuosas y coloidales, con un elevado contenido en resina de melamina-formaldehido, adicionando tiourea en una cantidad mayor que la cantidad necesaria para el enlace de formaldehido aún pre-
- 10.



- 6 -

230767

sente.

- Objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de una solución estable de un producto de condensación endurecible a base de melamina, tiourea y formaldehído por calentamiento de los componentes en medio alcalino acuoso. El procedimiento se caracteriza porque se calienta melamina y tiourea en proporción molar de entre 1:0.05 y 1:0.5 en medio alcalino acuoso con un pH de entre 7.0 y 10.0 con formaldehído, a temperaturas que no rebasan esencialmente 100°C, durante el tiempo necesario para que una muestra de la solución resinosa, al diluir con agua a 20°C a un contenido en cuerpo sólido de 30-40%, da un ligero enturbiamiento, después de lo cual se enfría la solución resinosa a temperatura ambiente, graduando su pH a entre 8.5 y 10.0.
- Un modo operatorio preferido consiste en calentar a 60-100°C melamina y tiourea en proporción molar de aproximadamente 1:0.1 en medio alcalino acuoso, a un pH de alrededor de 9.4, con formaldehído hasta que una muestra de la solución resinosa, al diluir con agua a 20°C a un contenido en cuerpo sólido de 35%, da un ligero enturbiamiento, y en graduar el pH de la solución resinosa, después del enfriamiento, a aproximadamente 9.4.
- Es conveniente elegir el contenido en cuerpo sólido de la solución resinosa terminada, entre 40 y 65%. Con tal que el contenido en cuerpo sólido de la composición inicial fuese menor que aquel que deberá presentar la solución resinosa terminada, puede ser concentrado por destilación al vacío al deseado contenido en cuerpo sólido. Al efecto, la destilación es llevada a cabo, ventajosamente, antes de terminar la condensación.



230767

6 S

También puede ser ventajoso efectuar el calentamiento, a lo menos hacia el final, bajo adición de un alcohol alifático miscible con agua, como metanol, etanol, glicerina o hexantriol. El formaldehído es utilizado, ventajosamente, en tales cantidades que por cada grupo NH_2 de la mezcla de melamina y tiourea estén presentes entre 0.5 y 1.0 mol, preferentemente unos 0.7 moles.

5. Las soluciones resinosas así preparadas son estables a temperatura ambiente durante varios meses, sin perder sus propiedades de elaboración. Incluso con una temperatura de almacenamiento de 0°C no se presenta ninguna cristalización o solidificación. Estas soluciones resinosas son particularmente apropiadas para la impregnación de materiales papeleros o textiles y para la preparación de materias de capa. También pueden ser utilizadas con éxito para el encolado de la madera.
10. Tiras de papel o de tejidos, impregnadas con las soluciones resinosas según la invención, después del secado no son quebradizas, en contraposición a aquellas que hayan sido impregnadas con resinas de melamina-formaldehído no modificadas.
15. Los productos de condensación según el invento endurecen bajo la acción de calor más rápidamente que los productos de condensación que hayan sido preparados sin empleo simultáneo de tiourea. Por esta razón se puede renunciar en la mayoría de las aplicaciones a la adición de un acelerante de endurecimiento.
20. Los productos de condensación presentan en estado endurecido una buena solidez y elevada estabilidad frente al agua hirviente y fría, ácidos, álcalis, soluciones de colorantes, así como una buena solidez al calor y una solidez sorprendentemente elevada a la luz, presentando además, en
25. los casos en que en la configuración, o bien en el endureci-
- 30.

230767

6



miento, como en la elaboración de laminados, se produzca superficies lisas, excelente aspecto y brillo.

Los siguientes ejemplos dilucidarán la invención más detenidamente. En ellos, si no se prescribe expresamente otra cosa, las partes son partes en peso, y los porcentajes o tantos por mil son tantos por ciento o por mil en peso.

5.

E J E M P L O 1.

En un utillaje provisto de agitador, refrigerante de reflujo y termómetro, son calentadas a 60° 1000 partes de una solución acuosa de formaldehído al 30% (10 moles), y 650 partes de agua, y ajustadas con una solución de hidróxido sódico acuosa al pH = 8.0. En la solución preparada de este modo son disueltos 567 g de melamina (4.5 moles) y 38 g de tiourea (0.5 mol) a 80°C. La solución después de la adición de carbón es filtrada y su pH es graduado con solución de hidróxido sódico acuoso a 9.4, después de lo cual la solución es calentada a 80°C. Después de una condensación durante una hora a 80°C, la solución resinosa es concentrada por destilación al vacío a un contenido resinoso de 50%, y después de la adición de 16.5 g de hexantriol, es hervida a un pH de 9.4 bajo agitación y enfriamiento de reflujo hasta que una muestra de la solución resinosa, al diluir con la mitad de su volumen de agua, presenta a 20°C un ligero enturbiamiento. Entonces se enfría a temperatura ambiente y reajusta el pH de la solución resinosa a 9.4.

10.

15.

20.

25.

La solución resinosa así preparada presenta una viscosidad de 40-50 cp. Después de un almacenamiento de dos meses a 20-25°C la solución queda perfectamente clara y presenta invariadas las propiedades de elaboración. Incluso durante el



almacenamiento a 0°C no se presenta cristalización o solidificación.

E J E M P L O 2.

5. Se condensa de la misma manera que en el ejemplo 1 las cantidades de formaldehído, melamina y tiourea indicadas en el mismo, pero concentrando después de una condensación de una hora a un contenido en resina de 60%. La solución resinosa entonces es condensada ulteriormente sin adición de un alcohol alifático a pH = 9.4, bajo agitación y enfriamiento al
10. reflujo, hasta que una parte en volumen de condensado, con dilución con 0.7 parte en volumen de agua, presente a 20°C un ligero enturbiamiento. Entonces se enfría a temperatura ambiente y se adiciona tanto etanol que el contenido en cuerpo sólido es de 50%. El pH es reajustado a 9.4.
15. La solución resinosa así preparada presenta una viscosidad de 30-40 cp. Después de un almacenamiento durante 3 meses a 20-25°C la solución queda perfectamente clara y presenta invariadas sus propiedades de elaboración. Incluso durante el almacenamiento a 0°C no se presenta cristalización o
20. formación de pomada.

E J E M P L O 3.

25. 1000 partes de una solución acuosa de formaldehído al 30% (10 moles) y 600 partes de agua son calentadas a 60°C y el pH de la solución es ajustado con solución de hidróxido sódico acuoso a 8.0. Seguidamente son disueltas en esta solución 420 partes de melamina (3-1/3 moles) y 127 partes de tiourea (1-2/3 moles) a 80°C; después de la adición de carbón decolorante se filtra y entonces el pH de la solución es graduado con solución acuosa de hidróxido sódico a 9.4. Después
30. de la adición de 15 partes de glicerina y subsiguiente con-



230767

6 S

5. densación durante una hora a 80°C, la solución resinosa es concentrada por destilación al vacío a un contenido en resina de 50%. Seguidamente la solución resinosa es hervida, manteniendo un pH de 9.4, bajo agitación y enfriamiento al reflujo, hasta que una muestra, al diluir con la mitad de su volumen de agua, a 20°C, presenta un ligero enturbiamiento, después de lo cual se enfría a temperatura ambiente.

10. La solución resinosa así preparada, que presenta una viscosidad de 15-20 cp, presenta a 20-25°C una estabilidad de 2 meses. También con almacenamiento a 0°C no se presenta cristalización o formación de pomada.

E J E M P L O 4.

15. 810 partes de una solución acuosa de formaldehído al 37% (10 moles), 17 partes de hexantriol y 350 partes de agua son mezcladas y calentadas a 60°C. El pH de la solución es graduado con lejía de sosa acuosa al pH 9.4. Seguidamente se adiciona 504 partes de melamina (4 moles) y 76 partes de tiourea (1 mol) y el pH es reajustado a 9,4, después de lo cual la mezcla es calentada a ebullición. Después de la disolución
20. de melamina y tiourea se calienta bajo agitación y enfriamiento al reflujo hasta que una muestra al diluir con la mitad de su volumen de agua presenta, a 20°C, un ligero enturbiamiento. Entonces se enfría rápidamente a temperatura ambiente, el pH es reajustado a 9.4 y la solución resinosa filtrada después
25. de adición de algo de carbón decolorante.

La solución resinosa presenta una viscosidad de 30-40 cp y su estabilidad es a 20-25°C de aproximadamente 2 meses. Al almacenar a 0°C no se presenta cristalización o formación de pomada.



E J E M P L O 5.

5. En un utillaje equipado según las indicaciones del ejemplo 1, son calentadas a 70°C 1220 partes de una solución acuosa de formaldehído al 37% (15 moles), 600 partes de alcohol etílico y 25 partes de hexantriol, después de lo cual el pH de la solución es ajustado a 7.5 con una solución acuosa de hidróxido sódico. En la solución así obtenida son disueltas 850 partes de melamina (6.75 moles) y 57 partes de tiourea (0.75 mol). Esta solución entonces es calentada a 70°C, a un pH = 7.5, hasta que una muestra de la solución resinosa, al diluir con la mitad de su volumen de agua, a 20°C, presenta un ligero enturbiamiento, después de lo cual el pH es ajustado inmediatamente a 9.0-9.5, siendo enfriada a temperatura ambiente y filtrada la solución.

10. La solución resinosa así preparada presenta un contenido en resina de aproximadamente 50%, y una viscosidad de 30-40 cp. Su estabilidad a 20-25°C es de aproximadamente un mes. También con el almacenamiento a 0° el jarabe resinoso queda claro.

E J E M P L O 6.

20. En un utillaje equipado como en el ejemplo 1, son calentadas a 60°C 1825 partes de una solución acuosa de formaldehído al 37% (22.5 moles), y 25 partes de hexantriol, después de lo cual el pH es graduado a 10.0 mediante una solución acuosa de hidróxido sódico. En la solución obtenida son disueltas 882 partes de melamina (7 moles) y 38 partes de tiourea (0.5 mol) a 80°C. Esta solución entonces es calentada a 80°C a un pH = 10 hasta que una muestra de la solución resinosa, con dilución con 0.75 parte de su volumen de agua, presente un ligero enturbiamiento, después de lo cual son

25.

30.

230767 · 6 S



adicionadas 1130 partes de metanol y el jarabe resinoso es enfriado a temperatura ambiente y, eventualmente, filtrado después de adición de carbón decolorante.

5. La solución resinosa, así preparada, presenta un contenido resinoso de aproximadamente 40%, y una viscosidad de 25-35 cp. Después de almacenamiento de tres meses a 20-25°C la solución es perfectamente clara. También con el almacenamiento a 0°C la solución queda clara.

10. La invención, en su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización, que difieran en detalle de las indicadas a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, llevarse a la práctica con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.

15.

230767 . 6



N O T A

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con las prioridades suizas n° 23969 del 7 de Septiembre de 1955 y n° 35674 del 20 de Julio de 1956.

5. 1. Procedimiento para la preparación de una solución estable de un producto de condensación endurecible a base de melamina, tiourea y formaldehído, por calentamiento de los componentes en medio alcalino acuoso, c a r a c t e r i z a - d o porque una solución que ha sido obtenida por calentamiento de melamina y tiourea en proporción molar de entre 1:0.05 y 1:0.5, en medio alcalino acuoso a un pH de entre 7.0 y 10.0 con formaldehído y que presenta un contenido en cuerpo sólido de entre 40-65% es calentada a temperaturas que no rebasen esencialmente 100°C, hasta que una muestra de la solución resinosa, al diluir con agua a 20°C a un contenido en cuerpo sólido de 30-40%, da un ligero enturbiamiento, después de lo cual la solución resinosa es enfriada a temperatura ambiente y su pH es graduado a entre 8.5-10.0.
- 10.
- 15.
20. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque una solución obtenida por calentamiento de melamina y tiourea en proporción molar de aproximadamente 1:0.1 en medio alcalino acuoso a un pH de aproximadamente 9.4 con formaldehído, y que presenta un contenido en cuerpo sólido de entre 40-65%, es calentada a 60-100°C hasta que una muestra de la solución resinosa, al diluir con agua a 20°C a un
- 25.



contenido en cuerpo sólido de 35%, da un ligero enturbiamiento y porque se ajusta el pH de la solución resinosa después del enfriamiento, a aproximadamente 9.4.

5. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza una solución obtenida por calentamiento, que presenta un contenido en cuerpo sólido de menos que entre 40-65%, que ha sido concentrada antes del calentamiento por destilación al deseado contenido en cuerpo sólido de entre 40-65%.
10. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque se lleva a cabo el calentamiento, a lo menos hacia el final, bajo adición de un alcohol alifático miscible con agua, como metanol, etanol, glicerina, o hexantriol.
15. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque el formaldehído es utilizado en tales cantidades que por cada grupo NH_2 de la mezcla de melamina-tiourea estén presentes entre 0.5 y 1.0 mol.
20. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque el formaldehído es empleado en tales cantidades que por cada grupo NH_2 de la mezcla de melamina-tiourea esté presente alrededor de 0.7 mol.
25. 7. Procedimiento para la preparación de una solución estable de un producto de condensación endurecible a base de melamina, tiourea y formaldehído.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de diez hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 6 de Septiembre de 1956.

CIBA SOCIETE ANONYME
p.a.

JAIMÉ ISERN MIRALLES
P. P.