



26 84 79

P A T E N T E
D E
I N T R O D U C C I O N

a favor de Don Angel HERNÁNDEZ LÓPEZ, de nacionalidad española, residente en Barcelona, Calle Farigola, 20, por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE UNA COMPOSICIÓN RESINOSA DE MELAMINA-FORMALDEHIDO MODIFICADA".

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la obtención de una composición de melamina-formaldehido modificada, especialmente aplicable a soportes sólidos a fin de servir de medio o agente de anclaje para revestimientos.

10. El procedimiento según la invención consiste en hacer reaccionar melamina, formaldehido y una poli-amina alifática y polifuncional, a una temperatura de 20-100°C hasta obtener una viscosidad de 20 a 800 centipoises medida a 35% de sólidos y 25°C, interrumpien-

26 84 79

8 JUN



do entonces la polimerización, siendo la cantidad de formaldehído superior a 6 moles por mol de melamina, y presentando la poliamina una relación carbono:nitrógeno no superior a 4:1 y estando presente en una cantidad tal que existan de 0,5 a 10 átomos de nitrógeno por cada mol de melamina.

La poliamina alifática polifuncional puede ser seleccionada de entre los componentes del grupo que comprende las alquilenpoliaminas, polialquilenpoliaminas, hidroxipoliaminas, compuesto de guanidina, productos de condensación de amoníaco y una halogenhidrina difuncional, productos de condensación de una polialquilenpoliamina con una halogenhidrina difuncional y productos de condensación de una polialquilenpoliamina con un alcano dihalogenado.

De la primera clase de compuesto se puede utilizar la etilendiamina, trimetilendiamina, tetrametilendiamina, propilendiamina o (1,2-diaminopropano); como polialquilenpoliaminas la dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, 3,3' -imino-bispropilamina, tris-(3-aminopropil) -amina; ejemplos de hidroxipropilaminas son la N,N-(3-hidroxipropil-3'-aminopropil)-amina, N,N-(2-hidroxietil-2' -aminoetil) -amina. También se puede utilizar otros compuestos polifuncionales como el clorhidrato de guanidina, nitrato de guanidina, acetato de guanidina, carbonato de guanidina, guanidina, biguanida, etc. Entre las halogenhidrinas a utilizar de acuerdo con el presente proce-

26 84 79



- dimiento se puede mencionar la epiclorhidrina, epibromhidrina, glicero-alfa-diclorhidrina, glicero-beta-diclorhidrina, glicero-alfa-dibromhidrina, glicero-beta-dibromhidrina, etc. Como alcanos dihalogenados se puede mencionar el cloruro de etileno, cloruro de trimetileno, bromuro de trimetileno, bromuro de etileno, yoduro de etileno. Las polialquilenpoliaminas que pueden ser condensadas con los alcanos dihalogenados o las halogenhidrinas difuncionales son la etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, 3,3' -imino-bis-propilamina, tris -(3-aminopropil) -amina, 1,4-diaminobutano, etc.
- 5.
- 10.

- Es conveniente llevar a cabo la reacción añadiendo la poliamina alifática polifuncional al producto de la reacción melamina-formaldehído antes de completarse la polimerización de éste último, ya que de esta manera se evita el peligro de formación de polimetilolmelaminas intermedias como resultado de la presencia de un exceso de formaldehído si la reacción se aparta algo de su curso normal lo cual reduciría apreciablemente el rendimiento en producto polimerizado soluble.
- 15.
- 20.
- 25.
- Para ello se puede llevar a cabo la reacción entre la melamina y el formaldehído en una primera fase en la que interviene una proporción de estos elementos comprendida entre 1:1,5 y 1:5, durante la cual se obtiene un producto parcialmente polimerizado, y la poliamina alifática polifuncional es añadida antes de alcanzar el estado de gel, junto con las correspondientes cantida-



28 34 79

des adicionales de formaldehído para completar la reacci3n. Esta segunda fase de la reacci3n se lleva a cabo, preferiblemente, a una temperatura m1s elevada o con un pH m1s alto, hasta conseguir la viscosidad de producto deseada. La cantidad de formaldehído que se adiciona en esta segunda fase de la reacci3n puede variar dentro de ciertos lmites, pero es conveniente que la proporci3n formaldehído-melamina en la composici3n no sobrepase de 14:1 antes de terminar la polimerizaci3n, es decir, el punto en que la viscosidad del producto reaccional, medida a 35% de s3lidos y a 25° C, est1 comprendida entre 20 y 800 centipoises.

Los ejemplos siguientes muestran, a tltulo no limitativo del alcance de la invenci3n, unas formas de llevar a la pr1ctica la misma, en los que las referencias de partes se entienden como partes en peso.

EJEMPLO 1:

Se hace reaccionar 63 partes de melanima, 324 partes de soluci3n acuosa de formaldehído al 37% y una parte de trietanolamina, calentando la mezcla a 80° C durante 20 minutos, a un pH de 7,7. Luego se aña de 52,8 partes de etilendiamina al 68% y 40 partes de 1cido f3rmico al 50%. Se deja proseguir la reacci3n exot3rmica a 70° C durante 15 minutos y se enfria a 25° C. Cuando se ha alcanzado una viscosidad de 32 centipoises a 25° C y 35% de s3lidos, se neutraliza el pro-

268479⁸



ducto con una solución de sosa.

EJEMPLO 2.

Llevando a cabo la primera parte de la reacción de la misma manera que se ha descrito en el ejemplo anterior se añade, después de ella, 35 partes de trietilentetramina y 10 partes de agua, acidificando luego la mezcla con 50 partes de ácido fórmico al 50%. Se enfría rápidamente a 30° C y se neutraliza con una solución de sosa. La resina resultante tiene una viscosidad de 50 centipoises, medida en las mismas condiciones que en el ejemplo anterior.

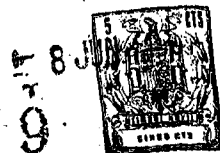
EJEMPLO 3.

Se hace reaccionar de la misma manera descrita anteriormente, 63 partes de melamina y 405 partes de solución acuosa de formaldehído al 37%, con 1 parte de trietanolamina para ajustar el pH de la mezcla. La temperatura de reacción es de 75° C y el tiempo que dura la misma 30 minutos. Se añade una solución de 60 partes de carbonato de guanidina en 110 partes de agua, y luego 86 partes de ácido fórmico al 50% y otras 162 partes de la misma solución de formaldehído. Se deja reaccionar a 50° C durante unas dos horas y se neutraliza con trietanolamina. La viscosidad del producto en las condiciones mencionadas en el ejemplo 1 es equivalente a 250 centipoises.

EJEMPLO 4.

La reacción descrita en los ejemplos anteriores es realizada con 63 partes de melamina y 284 partes

26 84 79



- de la solución de formaldehído descrita, ajustada al pH 7,6 con trietanolamina. Al producto obtenido se le añade una poliamina alifática polifuncional obtenida por reacción de 22 partes de tilentetramina con 20,8 partes de epíclorhidrina, a la que se ha añadido 27,3 partes de agua. Luego se añade 105 partes de formaldehído acuoso al 37% y se lleva el pH a 3,3 con ácido clorhídrico y se deja proseguir la reacción a 65° C. La reacción es interrumpida por neutralización cuando la viscosidad alcanza el punto P de la escala Gardner Holt. Al producto obtenido se le puede añadir 225 partes de formaldehído acuoso al 37% a fin de aumentar su estabilidad de almacenaje.
- 5.
- 10.
15. EJEMPLO 5.
- Se lleva a cabo la reacción de 126 partes de melamina y 810 partes de formaldehído, ajustando el pH a 7,5 con solución de sosa. Se calienta a 75° C durante 20 minutos, se añade entonces 240 partes de una poliamida alifática polifuncional obtenida por reacción de amoníaco con glicero-diclorhidrina, y se ajusta el pH a 3 con ácido clorhídrico, manteniendo la reacción a 70° C. Cuando el jarabe alcanza una viscosidad de 630 centipoises, se lo neutraliza con una solución de sosa.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 6.

Se hace reaccionar 152 partes de formaldehído acuoso al 37% con 72,2 partes de melamina, al pH

26 84 79



7,2 y a 90° C. Al cabo de 40 minutos de reacción el sistema tiende a volverse insoluble en agua helada. Se introduce 311,2 partes de formaldehído acuoso al 37% y se añade 34,3 de 3,3' -imino-bis-propilamina y luego 28,1 partes de ácido clorhídrico al 32%. La polimerización progresa regularmente a un pH de 4,2 y temperatura de 55° C. Cuando la viscosidad del producto alcanza 165 centipoises se neutraliza con solución de sosa. Finalmente se añade 371 partes de formaldehído.

Como es natural, se puede realizar reacciones similares con las demás sustancias mencionadas en la introducción y otras que les son equivalentes. En todos los casos, las sustancias obtenidas son resinas susceptibles de ser empleadas como agentes para aumentar la adherencia de películas sobre materiales diversos, por ejemplo recubrimientos de acabado sobre películas celulósicas, para comunicar resistencia a la humedad a pastas celulósicas para la formación de papel y cartón, para facilitar la adherencia de esmaltes y similares sobre superficies metálicas o de otra naturaleza o como agente ligante en la fabricación de laminados estratificados, así como en otras aplicaciones que resultarán evidentes para el técnico.

Estas resinas, por otra parte, presentan la ventaja de ser indefinidamente solubles en agua, por cuyo motivo se ensancha extraordinariamente el

26 84 79

8 JUN



campo de aplicación de las mismas.

Serán independientes del objeto de la invención los detalles y características no esenciales del procedimiento, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las siguientes reivindicaciones.

- . -

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de introducción:

10. 1. Procedimiento para la obtención de una composición resinosa de melamina-formaldehido modificada, caracterizado por el hecho de hacer reaccionar melamina, formaldehido y una poliamina alifática y polifuncional a una temperatura de 20 a 100° C hasta obtener una viscosidad de 20 a 800 centipoises medida
15. a 35% de sólidos y a la temperatura de 25° C, interrumpiendo la reacción a este punto, siendo la cantidad de formaldehido superior a 6 moles por mol de melamina, y presentando la poliamina una relación carbono:nitrógeno no superior a 4:1, y estando presente
20. en una cantidad tal que existen de 0,5 a 10 átomos de nitrógeno por cada mol de melamina.

1. Procedimiento para la obtención de una composición resinosa de melamina-formaldehido modifi-

8 JUN.



26 84 79

cada, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de emplear como poliamina alifática polifuncional una alquilenpoliamina, una polialquilenpoliamina, una hidroxipoliamina o un compuesto guanidínico.

5. 3. Procedimiento para la obtención de una composición resinosa de melamina-formaldehido modificada, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la poliamina alifática polifuncional consiste en el producto de condensación de amoníaco con una halogenhidrina difuncional,

10. 4. Procedimiento para la obtención de una composición resinosa de melamina-formaldehido modificada, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la poliamina alifática polifuncional consiste en el producto de condensación de una polialquilenpoliamina con una halogenhidrina difuncional.

15. 5. Procedimiento para la obtención de una composición resinosa de melamina-formaldehido modificada, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la poliamina alifática polifuncional consiste en el producto de condensación de una polialquilenpoliamina y un dihalogenalcano.

20. 6. Procedimiento para la obtención de una composición resinosa de melamina-formaldehido modificada, según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar primero la melamina y el formaldehido hasta obtener un producto de condensación parcialmente polimerizado y que tiene una relación

26 84 79 6 JUN



molar melamina:formaldehido de 1:1,5 a 1:5, se neutraliza la composición resinosa y se añade más formaldehido hasta que la relación molar melamina:formaldehido es de al menos 1:8.

5. 7. Procedimiento para la obtención de una composición resinosa de melamina-formaldehido modificada, según las reivindicaciones 1 y 6, caracterizado porque se añade formaldehido hasta que la relación molar melamina:formaldehido es de a lo sumo 1:30.

10. 8. Procedimiento para la obtención de una composición resinosa de melamina-formaldehido modificada, según las reivindicaciones 1 y 6, caracterizado porque la polimerización parcial de la melamina con el formaldehido es interrumpida antes de la fase en la que aparece la gelificación.

15. 9. Procedimiento para la obtención de una composición resinosa de melamina-formaldehido modificada, según las reivindicaciones 1 y 6, caracterizado porque después de la adición de poliamina alifática polifuncional y antes de la neutralización, se añade un complemento de formaldehido hasta que la relación molar melamina:formaldehido sea de al menos 1:8.

20. 10. Procedimiento para la obtención de una composición resinosa de melamina-formaldehido modificada, según las reivindicaciones 1, 6 y 9, caracteri-

26 84 79

8 JUN 1961



zado porque dicha adición complementaria de formaldehído es tal que la relación molar de melamina-formaldehído es, como máximo, de 1:14.

5. 11. Procedimiento para la obtención de una composición resinosa de melamina-formaldehído modificada.

La presente memoria descriptiva consta de once páginas foliadas escritas a máquina por una sola cara.

Barcelona, a 8 de junio de 1961.

Angel HERNÁNDEZ LÓPEZ

p. a.