



284522

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de un a

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por "UN PROCEDIMIENTO

DE FABRICACION DE RESINA DE ETER ALQUILICO DE METILOL-

MELAMINA"

a favor de

Süddeutsche Kalkstickstoff-Werke AG.

domiciliado en Trostberg/Obb. ALEMANIA.

PRIORIDAD: de la solicitud de patente alemana nº S 78.272
IVd/39c del 1º Marzo de 1962.

INVENTORES: Horst Michaud y Josef Seeholzer, ambos de na-
cionalidad alemana.

284522



La conservación o almacenamiento de la resina de eter alquilo de Metilolmelamina en agua, es hasta la fecha un problema sin adecuada solución.

Tales resinas mantienen capacidad suficiente de almacenamiento solamente cuando con un alto grado de eterificación, el grado de condensación no se prolonga demasiado.

La dificultad consiste en poder frenar debidamente la condensación que se produce simultáneamente durante la reacción de eterificación que tiene lugar en medio ácido.

En este sentido se han propuesto los siguientes métodos:

1º.- Empleo de Paraformaldehido y alcohol, o soluciones alcohólicas de formaldehido en la condensación previa, con el fin de evitar en la eterificación la producción de cantidades de agua que aceleren la condensación en medios ácidos. (DEP 949 740).

2º.- Separación del agua por destilación en vacío, es decir, por aislamiento de la Metilolmelamina antes de la eterificación, que debe ser continuada con gran exceso de alcohol y en presencia de mucho ácido a las temperaturas mas bajas posible. (DEP 875 411).

3º.- Previo tratamiento como en 2º), pero sin embargo eterificación con poco ácido y a alta temperatura, posible en presencia de gran exceso de Formaldehido (DEP 909 043) solamente.

Estos procedimientos son complicados y costosos, porque ellos exigen o el aislamiento de la Metilolmelamina, es decir el consumo gradual de energía en el procedimiento, u obligar a trabajar con grandes excesos de elementos reactivos.

Sin embargo, los tres referidos procedimientos, no pueden evitar que algunas veces existan restos sólidos de resina que se pueden gelatinizar o quedan en forma de jalea después de un corto tiempo, y que no pueden volver a ser llevados a su forma usual, por calentamiento. Se ha comprobado ahora que todas estas desventajas se pueden -



evitar cuando la condensación y la esterificación se verifican bajo las siguientes condiciones:

La Melamina se condensa previamente lo más posible, por lo menos durante 30 minutos en proporción de 1 Mol de Melamina por 2 - 10 Moles de Formaldehído, con pH de 7-10 y a temperatura aproximada de 90°C., hasta que una parte de la solución de resina después de añadir 2 partes de agua a 20°C., proporcione turbiedad, siendo esterificada seguidamente sin variación del contenido de agua de la solución de - previa condensación por el añadido de 0,8 - 1,5 Mol de alcohol por Mol, en el agua contenida en la solución de resina, en presencia de 0,001 - 0,02 equivalentes de un ácido medio a fuerte (respecto a la Melamina), a una temperatura creciente hasta la ebullición. La preparación se efectúa en la forma usual.

Según el invento, empleando los elementos normales del comercio se pueden obtener depósitos o almacenamientos, sin que ocurran deficiencias o pérdidas en la producción, y para cuyo producto final (incluso a pequeñas temperaturas) se garantiza con una capacidad de mas de 6 meses de almacenamiento, es decir, manteniendo una ilimitada capacidad de mezcla con agua, sin variar su viscosidad.

Con sorpresa se encontró aún otra ventajosa propiedad de la resina obtenida por este sistema. Es la siguiente: Productos que parcialmente no son tratables por agua, después de 14 a 30 días de almacenamiento, según la medida de su incapacidad de tratamiento, se vuelven otra vez completamente solubles.

De esta manera el peligro de las deficientes producciones, a causa de no poderse tratar por agua, no existe prácticamente, en contra de lo que pasaba hasta ahora en los conocidos procedimientos de fabricación.

Puesto que las cantidades de agua de la solución de resina de Metilolmelamina a esterificar, manteniendo las prescripciones de tra-

28452



bajo anteriores, no juegan sensiblemente ningún papel, puede ser empleado alcohol destilado aunque contenga agua, lo que sirve para abaratar y simplificar el procedimiento.

Como alcoholes se pueden emplear los que contengan 1 y 2 átomos de carbono. La Melamina, puede parcialmente ser sustituida por otra amino-s-triazina, por urea o por Diciandiamida.

EJEMPLO 1

En una cuba de reacción de acero V2A, se calientan 365 partes de Formalina (al 37%) a 70°C. Añadiendo sosa cáustica diluida se lleva la Formalina hasta un pH de 8,2. En la solución se agitan lo mas rápidamente posible 126 partes de Melamina. Después del añadido de Melamina se condensa a una temperatura de 90°C., agitando durante una hora y manteniendo el mismo valor de pH = 8,3. Mas tarde se añaden 300 partes de Metanol en el condensado previo, y después de alcanzar la temperatura de reflujo, se añaden nuevamente 20 partes de Metanol, en las cuales se han disuelto antes 0,5 partes de ácido oxálico ((COOH)₂ · 2H₂O). Después de un tiempo de eterificación de 20 minutos en reflujo, se neutraliza rápidamente la solución de resina con sosa cáustica, y se enfría. El oxalato separado se puede retirar por filtración. Por comprensión en el vacío se puede concentrar el condensado hasta obtener el deseado contenido de sólido. Se obtiene así un líquido claro, que se puede mezclar con agua en cualquier proporción.

Esta resina eterificada, después del almacenamiento durante algunos meses a la temperatura de la estancia y a 5°C., es prácticamente invariable.

EJEMPLO 2

En una redoma de tres cuellos, equipada con agitador, refrigerador de reflujo, y termómetro, se calientan a 70°C, 365 partes de Formalina (al 37%), con un pH de 7,0.

Añadiendo 126 partes de Melamina, se calienta a 90°C. el conte-

25 EN

2845



nido del matraz durante una hora, manteniendo el pH = 8,3. Se añaden 320 partes de Metanol, junto con 0,5 partes de ácido oxálico disuelto en ellas, y se eterifica durante 35 minutos hirviendo bajo reflujo. Después se neutraliza con sosa cáustica y se comprime en vacío hasta obtener 60% de contenido sólido, y entonces tiene lugar un enturbiamiento al diluir con agua en proporción 1:10. Tras un día de almacenamiento, la resina vuelve otra vez a ser completamente soluble en el agua.

EJEMPLO 3

En una retorta provista de dispositivo de agitación y refrigeración de reflujo, calientanse 365 partes de Formalina (al 37%) a 70°C con un pH de 7,0. Después de añadir 126 partes de Melamina, se condensa a 90°C, manteniendo constantemente el valor de pH=8,3 durante un plazo de 90 minutos. Mas tarde se añaden 320 partes de Metanol en las cuales están disueltas 0,5 partes de ácido oxálico. Se eterifica ahora durante 20 minutos en reflujo, y después se neutraliza y filtra en vacío hasta un contenido de sólido de aproximadamente 60%. Diluyendo esta solución de resina con 2 veces la cantidad de agua, se produce un precipitado de resina insoluble. Después de 7 días de almacenamiento a la temperatura de la habitación, la solución de resina es completamente soluble en agua nuevamente.

EJEMPLO 4

A 247 partes de Formalina (de 36,5%) con un pH de 7,0, se le añaden bajo movimiento, y a temperatura de 70°C, 126 partes de Melamina. Después del añadido de Melamina, se condensa durante una hora con un pH de 8,2-8,3.

Luego se añade una solución de 0,5 partes de ácido oxálico en 320 partes de Metanol, y la mezcla se eterifica durante 20 minutos en reflujo. Después de neutralización y compresión en el vacío, hasta un contenido de sólido del 60%, la resina muestra un enturbiamiento al



204522

diluirse con 20 veces la cantidad de agua. Después de 3 días de almacenamiento, se vuelve a manifestar una capacidad infinita de dilución.

EJEMPLO 5

5 En 365 partes de Formalina (de 37%) con un pH de 7,0, se añaden agitando, y a una temperatura de 70°C, 63 gramos de Melamina y 63 gr. de Acetoguanamina. Después de añadir Triazin, se condensa durante una hora con pH= 7,5 y a temperatura de 90°C. Después se añade una solución de 0,5 partes de ácido oxálico en 320 de Metanol, y se eterifica durante 55 minutos hirviendo bajo reflujo. Tras de neutralización y compresión en vacío, se recoge un condensado estable que se puede mezclar con agua en cualquier proporción.

10

EJEMPLO 6

15 En 365 partes de Formalina (del 37%) con un valor de pH de 7,0, se añaden agitando, y a una temperatura de 70°C, 94,5 gr. de Melamina y 31,5 gr. de urea. Después de terminar el añadido, se condensa durante una hora con un pH de 8,2 - 8,3 a la temperatura de 90°C. Mas tarde se añade una solución de 0,5 partes de ácido oxálico en 320 de Metanol, y se clarifica hirviendo durante 50 minutos en reflujo. Después de neutralización y compresión en vacío, hasta un contenido sólido del 60%, muestra la resina al diluirse con 7 veces la cantidad de agua, un enturbiamiento. Después de un día, muestra una capacidad de dilución infinita.

15

20

EJEMPLO 7

25 En 365 partes de Formalina (de 37%) con un pH de 7,0 se mezclan agitando y a la temperatura de 70°C, 113,4 partes de Melamina y 12,6 de Dicianamida. Una vez terminado el añadido, se condensa durante una hora a temperatura de 90°C. El valor del pH (8,0 a 8,2) que aparece después de la disolución de los sólidos, permanece constante durante la hora que dura el tratamiento. Luego se añade una solución de 0,5 partes de ácido oxálico en 320 de Metanol, y se eterifica durante 80 minutos hirviendo en reflujo. Después de neutralización y compresión

25

30



en vacío hasta obtener un contenido sólido del 60%, muestra la resina al diluirse con 8 veces la cantidad de agua, un enturbiamiento. Después de un día, se vuelve a establecer una interminable capacidad de disolución.

5

EJEMPLO 8

En 650 partes de Formalina (de 37%) con un pH de 7,0, son introducidas 126 partes de Melamina, agitando y a temperatura de 70°C. Después del añadido de Melamina, se condensa durante una hora con pH= 8,2, 8,3. A continuación se añade una solución de 1 parte de ácido oxálico en 640 de Metanol, y la mezcla se esterifica bajo reflujo. Tras de 40 minutos de esterificación, la mezcla de resina es miscible en agua pero no en cualquier proporción. Después de 80 minutos de reflujo, al diluir el condensado en 5 veces la cantidad de agua, después de neutralización y compresión en vacío hasta un contenido de sólido del 60%, muestra un enturbiamiento. Después de 8 días de almacenamiento, se vuelve a establecer nuevamente la capacidad de disolución.

10

15

REIVINDICACIONES

1ª.- Un procedimiento de fabricación de resina de eter alquílico de Metilolmelamina, caracterizado por el sistema de lograr la máxima condensación previa de Melamina y Formaldehído durante 30 minutos por lo menos, en proporción molecular de 1 Mol. de Melamina por 2 - 10 Moles de Formaldehído, con pH de 7 - 10 y a temperatura aproximada de 90°C., hasta que 1 parte de solución de resina, con 2 partes de agua a 20°C., dé un enturbiamiento, manteniéndose constante el contenido del agua en la solución de previa condensación, y esterificando seguidamente por el sistema conocido, añadiendo 0,8-1,5 Mol. de alcohol con 1 - 2 átomos de carbono, por Mol. en el agua de la solución de resina, en presencia de 0,001 - 0,02 equivalentes de un ácido medio-fuerte a fuerte (respecto a la Melamina), con temperaturas crecientes hasta la ebullición.

20

25

30



4522

2º.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la Melamina puede ser parcialmente sustituida por otra aminos-triazina, por aurea o por Diciandiamida.

3º.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE RESINA DE EPER ALQUILICO DE METILOLMELAMINA".

Todo conforme queda descrita y reivindicado en la presente Memoria que consta de ocho páginas escritas a máquina.

Madrid, 25 de Enero de 1963

ALFONSO UNGRIA

P.P.
[Handwritten signature]

5

10

15

20

25

30