



322767

322767

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PRODUCTOS DE
CONDENSACION DE MELAMINA-FORMALDEHIDO", a favor de la
firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA
(Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento es un procedimiento para
la preparación de productos de condensación de melamina-for-
maldehido finamente divididos, infusibles e insolubles, con
un tamaño medio de las partículas de menos de 1 micra, pro-
cedimiento que se caracteriza por hacerse reaccionar una
5. solución acuosa de melamina y formaldehído, de preferencia
en la proporción molar de 1,5 a 6 moles de formaldehído por
1 mol de melamina, o una solución acuosa de un producto de
precondensación a base de melamina y formaldehído, en pre-
10. sencia de un coloide protector y en la gama de pH de 6,0 a

322767



8,0, hasta la formación de una fase sólida, de preferencia actuando con calentamiento.

En general, la precipitación obtenida se separa, se seca y se desaglomera procediendo de manera conocida. Sin embargo, para ciertas aplicaciones en sistemas acuosos, por ejemplo como agentes de opacificación textil, puede ser también ventajoso emplear las precipitaciones directamente en la forma en que se presentan.

- Según el procedimiento de este invento se obtienen materias sólidas pulverulentas con tamaño mediano de las partículas, muy inferior por lo general a una micra. Estas materias se prestan admirablemente como rellenos para el caucho natural y el sintético y para las materias artificiales termoplásticas, como por ejemplo el polietileno;
10. como agentes de relleno para materiales sintéticos endurecibles, como agentes de opacificación para los géneros textiles y asimismo como agentes espesantes y tixotrópicos. Los polvos de resina finamente divididos que se preparan conforme a este invento son blancos, sólidos a la luz, tienen
15. escaso peso a granel y, comparados con las materias sólidas inorgánicas, como por ejemplo el gel de sílice, el dióxido de titanio y el carbonato cálcico, presentan también peso específico bajo ($d_{20} = 1,46$). Son muy resistentes al calor, el agua, los álcalis, los ácidos y los disolventes y resultan
20. inocuos fisiológicamente.
- 25.

322767⁸ FEB 1950



En lugar de formaldehído pueden emplearse, como es natural y conocido, y sus polímeros, como el paraformaldehído, u otras materias que desprendan formaldehído.

Las propiedades de los polvos de resina fina-

5. mente divididos pueden, si se quiere, modificarse en el sentido de una adaptación a las propiedades para determinados fines de empleo, por condensación con otras materias participantes en la formación de la resina. Particularmente, entra en consideración la substitución parcial de la melamina por otros formadores de aminoplasto, y asimismo la substitución parcial del formaldehído por otros aldehídos.
- 10.

En calidad de formadores de aminoplasto que pueden reemplazar parcialmente la melamina cabe contar con: la urea, la tiourea, la guanidina, la dicianidamida y la dicianidimidina; las alquil-ureas y alquilen-ureas cíclicas; las aminotriazinas distintas de la melamina, como melamo, melemo, amelida y amelina; las melaminas substituidas, como la butil-melamina y la fenil-melamina; y asimismo guanimidinas, como la acetoguanamina, la benzoguanamina, la tetra-

15.

20. hidrobenzoguanamina y la estereoguanamina.

En concepto de aldehídos que pueden reemplazar parcialmente el formaldehído o, respectivamente, sus polímeros, entran en cuenta, por ejemplo: el acetaldehído, el (iso)-butiraldehído, la acroleína, el aldehído crotonico, el furfurool y el glioxal.

25.

Sin embargo, para fines de empleo específicos,

322767



- como por ejemplo para el refuerzo del caucho, los productos de condensación de melamina-formaldehído pueden modificarse también con las otras sustancias cocondensables siguientes:
5. alcoholes alifáticos inferiores, como metanol, etanol y butanol; fenoles y alquilfenoles, como fenol resorcina, bisfenol A, cresoles y xilenoles; amidas de ácidos carboxílicos alifáticos, saturados e insaturados; compuestos de CH-ácida, como por ejemplo el éster acetoacético; y muchos compuestos de azufre, como rodámina de amonio, sulfuro de amonio y tioformaldehído.
 - 10.

- Una característica esencial del invento es la presencia de un coloide protector durante la precipitación del producto de condensación de melamina-formaldehído. Por coloide protector se entiende una sustancia orgánica macromolecular, soluble en agua, que además puede tener carácter polielectrolítico. Ejemplos de coloides protectores de esta índole son las materias naturales como el almidón, la gelatina, la cola, el tragacanto y el agar-agar; las materias naturales degradadas, como las sales alcalinas de
15. carboximetilcelulosas o del ácido algínico; polímeros altos sintéticos, como el alcohol polivinílico y la polivinilpirrolidona; las sales alcalinas del ácido poliacrílico, del ácido polimetacrílico y de los copolímeros del ácido acrílico y del ácido metacrílico; las sales de copolímeros
 20. del ácido maleico y los policlorhidratos de homopolímeros
 - 25.

322767

8



- o copolímeros de la vinilpiridina. La concentración del coloide protector que es necesario para la obtención de una precipitación finamente dividida depende de la naturaleza del coloide protector, de su peso molecular y de la concentración de los formadores de la resina. Puede variar dentro de amplios límites, por ejemplo entre 0,01 % 10 %, respecto al peso total de la preparación. Los coloides protectores de peso molecular elevado, capaces de aumentar considerablemente la viscosidad de las soluciones acuosas, actúan aún en concentraciones pequeñas. Una concentración elevada de los formadores de la resina hace también necesaria una concentración elevada del coloide protector.
- 5.
- 10.

- Para la realización del procedimiento de este invento, se hacen reaccionar en solución acuosa la melamina y el formaldehído, ventajosamente en una proporción molar de 1,5 a 6. El medio disolvente acuoso está constituido preferentemente por agua; ^{sola} sin embargo, pueden emplearse también mezclas disolventes que, además de agua, contengan otros disolventes inertes compatibles con el agua, por ejemplo alcoholes inferiores, como el metanol. El coloide protector se puede añadir desde el principio, y pueden hacerse reaccionar los formadores de la resina directamente hasta la formación del precipitado (procedimiento en una sola etapa). Pero también, como se suele hacer muchas veces en la química de los aminoplastos, puede formarse primera-
- 15.
- 20.
- 25.

322767



mente un condensado previo de melamina y formaldehído, y respectivamente otras substancias modificantes, y, eventualmente despúes de dilución, dejar proseguir la reacción a pH constante hasta que se forme un precipitado, en cuyo caso la adición del coloide protector puede efectuarse despúes de la formación del condensado previo (procedimiento en dos etapas).

Se ha comprobado, sorprendentemente, que las precipitaciones de partículas más finas se logran con pH entre 6 y 8, y principalmente entre 6 y 7. Por encima de pH = 8, la tendencia a la formación de resina es muy escasa (véase, por ejemplo, A. Gams, G. Widmer, W. Fisch, Helv. Chim. Acta 24, 302 E-319 E -1941-). Por debajo de pH = 6 se obtienen en general precipitados con distribución no homogénea de los tamaños de partículas y porciones groseras de más de 1 micra. A causa de la gran dependencia del pH que tienen los tamaños medianos de partículas es conveniente, por lo tanto, una disposición apropiada para la estabilización del pH (constituída por electrodo de vidrio, aparato medidor de pH y probeta automática). Esta técnica es preferible al empleo de substancias smortiguadoras, pues éstas han de eliminarse por lavado al final de la precipitación.

La precipitación puede efectuarse en soluciones diluídas hasta moderadamente concentradas. Por encima del 25%, la mezcla reaccional es muy espesa y difícil de agitar



322767

y homogeneizar. Se prefieren por lo tanto concentraciones de los formadores de resina entre 5 y 25 % en peso.

5. La mejor temperaturas para la precipitación ha resultado ser la temperatura de ebullición del medio reaccional. La precipitación a temperatura inferior a la de ebullición también es posible, pero hay que contar con tiempos de reacción más prolongados, si quieren obtenerse buenos rendimientos, La precipitación por encima de 100°, bajo presión, obliga a recurrir a equipo más complicado.

10. Los precipitados se separan de la mejor manera por filtración o centrifugación. Esta operación se facilita con frecuencia con una pequeña adición de sales de metales polivalentes, como el sulfato de aluminio. Los precipitados se deshidratan secándolos en corriente de aire, o también azeotrópicamente por medio de benceno, tolueno, etc., y luego se secan. La desaglomeración puede realizarse de manera conocida valiéndose de molinos de bolas, de rebote o de chorro de aire.

20. Los polvos de resina preparados conforme al procedimiento de este invento tienen partículas individuales de forma aproximadamente esférica. Su diámetro medio Δ puede calcularse a base de la superficie específica del polvo según

25.
$$\Delta [\text{mu}] = \frac{4112}{\text{espec.} [\text{m}^2/\text{g}]}$$



322767

En general concuerda bien con la determinación del tamaño de las partículas efectuada por medio de la óptica electrónica.

5. En los ejemplos que siguen, los porcentajes significan porcentajes en peso. Los valores de pH están corregidos a 20° C.

E J E M P L O 1

10. a) Preparación de un condensado previo:
Con NaOH 2-n, se ajusta a pH = 6 una mezcla de 480 g de una solución acuosa de formaldehído al 30% y 4,8 g de una solución acuosa de fosfato de monoetanolamina al 50 %. Luego se añaden 151 g de melamina, se calienta a 60° C, agitando, y se condensa a dicha temperatura durante 30 minutos.
15. Después de la disolución de la melamina, el pH es de 6,9.
- b) Precipitación
El recipiente para la reacción está provisto de un agitador, un refrigerador de reflujo, un termómetro, un embudo de goteo y un par de electrodos de vidrio-calomelano, el cual está en comunicación con un medidor de pH y una válvula magnética que, cuando se sobrepasa un índice de pH previamente fijado, deja afluir ácido sulfúrico al 10%.
- 20.

322767

8 FEB.



Se depositaron 4900 cc de H₂O y 6 g de una sal sódica de una carboxineticelulosa que, en solución acuosa al 1%, presenta una viscosidad de 1300 cP por lo menos.

5. Se calienta en ebullición ligera, con lo cual se disuelve el coloide protector. Se conecta la regulación automática del pH, estableciéndola para pH = 6,0. Por el embudo de goteo se deja afluir el condensado previo preparado según a), procediendo de modo que la temperatura no baje de 90° C ni el pH de 5,9. Hacia el final de la adición del condensado previo, se forma una turbidez, que pronto se espesa convirtiéndose en un precipitado. Se deja proseguir la reacción durante 16 horas a 90° C y pH = 6,0, se enfría hasta la temperatura ambiente, se separa por succión, se lava con agua, se seca a 80°C hasta peso constante y
10. se muele durante 90 minutos en un molino de bolas.
- 15.

Se obtienen 201 g de un polvo blanco, con un peso a granel de 74 g/litro, una superficie específica de 83,2 m². g⁻¹ y un tamaño medio de las partículas de 49 micromicras.

20. EJEMPLOS 2 a 4

Influencia del índice de pH en la precipitación

Se procede exactamente igual que en el Ejemplo 1, pero se efectúan la precipitación y la reacción ulterior con otros índices de pH.

322767



Tabla I

Ejem- plo nº	pH	Rendi- mien- to en g	Peso a granel en g/l	Superficie específica (m ² . g ⁻¹)	Tamaño medio de las partículas (en milimicras)
5.					
2	6,5	185	155	184,0	22
3	7,0	196	128	174,0	24
4	7,5	176	90	32,0	128

10. En el ejemplo 4 se empleó, en vez de carboxi-
metilcelulosa sódica, la misma cantidad de tragacanto.

EJEMPLOS 5 a 9

Influencia de diversos coloides protectores:

15. Se procede tal como se ha expuesto en el Ejem-
plo 1, pero en lugar de carboximetilcelulosa sódica se em-
plean los coloides protectores que están indicados en la
Tabla II que sigue. La precipitación y la reacción ulterior
se efectúan con pH = 6,5.



Tabla II 322767

Ejem- plo nº	Coloide protector	g	Rendi- miento en g	Peso a granel en g/l	Superfi- cie es- pecifica (m ² .g ⁻¹)	Tamaño medio de las parti- culas (en milimicras)	
5.	5	tragacanto	6,0	183	189	77,6	53
	6	almidón	25,0	214,9	164	41,0	100
	7	gelatina	25,0	226	225	118,0	35
	8	agar-agar	25,0	195	204	92,0	45
10.	9	alcohol polivinílico	25,0	210,7	283	60,8	68

EJEMPLOS 10 a 14

Influencia de la proporción molar formaldehído : melamina

15. Para el ejemplo 10, con la proporción molar formaldehído : melamina = 2, se emplearon las siguientes preparaciones y condiciones de operación:

a) Condensado previo

240 g de una solución acuosa de CH₂O al 30%

20. 2,4 g de una solución acuosa de fosfato de monóetanol-
amina monobásica al 50%

15l g de melamina.

30 minutos a 60° C y pH = 6,9.

322767



b) Precipitación a pH = 6,5 y 90° C en:

5140 g de H₂O

25 ge de gelatina

En lo demás se procede igual que se ha espuesto en

5. el Ejemplo 1.

En los Ejemplos 11 a 14 siguientes. se aumentó la cantidad de formaldehido a tenor de las proporciones molares más altas y se redujo la cantidad de agua de modo equivalente, para mantener constante la concentración. Las

10. preparaciones y los resultados de las pruebas pyeden verse en la Tabla III.

Ejem plo nº	CH ₂ O al 30% (en g)	H ₂ O (en g)	CH ₂ O/ meía- mina	Rendi- miento (en g)	Peso a granel (en g/l)	Superfi- cie es- pecifica (en m ² . g ⁻¹)	Tamaño medio de las partí- culas (en milimicras)
15. 10	240	5140	2	190	147	99,5	41
11	360	5020	3	206,5	135	135	30
12	480	5000	4	208	140	145	28
13	600	4780	5	220,8	160	143	29
14	720	4660	6	226	173	150	27



322767

E J E M P L O 15

Procedimiento de una sola etapa en solución concentrada:

- Se depositan y se calientan hasta ebullición
- 3640 g de H₂O y 15 g de un copolimerizado a base de anhídrido de ácido maleico y estireno, cuya preparación se expone más
5. abajo. Se ajusta con 6,5 cc de amoníaco acuoso al 24% el pH = 7,3 y se añaden 378 g de melamina. Se establece a pH = 6,5 el dispositivo de estabilización del pH y se instilan, a 90° C, 1500 g de solución acuosa de formaldehído al 40 %.
10. Durante esta fase, la probeta automática debe suministrar NaOH 2-n. Se consumen 55 g de NaOH 2-n. En cuanto se ha instilado todo el formaldehído, se obtiene una solución límpida. Después de unos 16 minutos a 90-95° C, aparece una turbidez, que se espesa hasta convertirse en el precipitado.
15. Se cambia la probeta de lejía alcalina por una probeta de ácido (H₂SO₄ al 10 %) y la mezcla reaccional toma entonces la consistencia de un gel tixotrópico. Se interrumpe durante esta fase el aporte de ácido y se agita el gel con gran número de revoluciones, hasta convertirlo en
20. una papilla, que se deja reaccionar ulteriormente durante 16 horas a 90-95° C y pH = 6,5 a 6,6.

Se enfría hasta 25° C, se centrifuga, se seca a 80° C en corriente de aire, se muele en el molino de bolas durante 90 minutos y se tamiza.



522767

Rendimiento: 576,6 g
Peso a granel: 300 g/litro
Superficie específica: $111,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Tamaño medio de las partículas: 37 milimicras.

5.

El coloide protector empleado en este ejemplo se prepara de la manera siguiente:

Se calientan hasta ebullición 98 g de anhídrido de ácido maleico, 4,04 g de péroxido de dibenzoilo y 1325 cc de tolueno, se instilan 104 g de estireno y se hierve durante 3 horas más. Luego se separa por filtración el polimerizado y se lo seca a 80°C , hasta constancia de peso.
Rendimiento: 199,5 g.

= . . =



322767

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 1964/65 del 12 de Febrero de 1965.

5. 1. Procedimiento para la preparación de productos de condensación de melamina-formaldehído finamente divididos, infusibles e insolubles, con un tamaño medio de las partículas inferior a 1 micra, que se caracteriza por hacerse reaccionar, y de preferencia con calentamiento, una solución acuosa de melamina y formaldehído o una solución acuosa de un producto de precondensación a base de melamina y formaldehído, en presencia de un coloide protector y en la gama de pH de 6,0 a 8,0, hasta la formación de una fase sólida.
10. 2. Procedimiento como se define en la reivindicación, que se caracteriza por emplearse 1,5 a 6 moles de formaldehído por 1 mol de melamina.
15. 3. Procedimiento como se define en la reivindicación 1, que se caracteriza por partirse de una solución acuosa que, además de la melamina y el formaldehído, contiene otros formadores de aminoplasto.
- ? 20.



322767

4. Procedimiento como se define en la reivindicación 1, que se caracteriza por partirse de una solución acuosa que contiene un precondensado a base de melamina, formaldehído y otros formadores de aminoplasto.
5. 5. Procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 a 4, que se caracteriza por emplearse, como coloide protector, una sal alcalina de un ácido policarboxílico de peso molecular elevado.
10. 6. Procedimiento como se define en la reivindicación 5, que se caracteriza por ser una carboximetilcelulosa el ácido policarboxílico de peso molecular elevado empleado en concepto de coloide protector.
15. 7. Procedimiento como se define en la reivindicación 5, que se caracteriza por ser un copolimerizado saponificado a base de anhídrido de ácido maleico y estireno el ácido policarboxílico de peso molecular elevado empleado en concepto de coloide protector.
20. 8. Procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 a 4, que se caracteriza por emplearse gelatina en concepto de coloide protector.
9. Procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 a 8, que se caracteriza por emplearse el coloide

322767



1966

protector en cantidades de 0,01 a 10 % en peso respecto a la cantidad total de la mezcla acuosa de reacción.

10. Procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 a 9, que se caracteriza por partirse de una solución acuosa que contiene del 5 al 25% en peso de componentes formadores de resina.
11. Procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 a 10, que se caracteriza por efectuarse en la gama de pH de 6,0 a 7,0 la reacción de precipitación.
10. 12. Procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 a 11, que se caracteriza por efectuarse al punto de ebullición de la mezcla reaccional acuosa la reacción de precipitación.
15. 13. Procedimiento para la preparación de productos de condensación de melamina-formaldehído.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 17 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 8 FEB 1966

p.a.

JAIME ISERN

P. P.

Firmado: JOSE RODRIGUEZ