

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE 601
SUBCLASE D

PATENTE DE INVENCION

Unser Fall 146.

16



387655

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE METILOLMELAMINAS
ETERIFICADAS SOLUBLES EN AGUA.

=====
Solicitante: CHEMISCHE FABRIK PFERSEE GMBH., entidad alemana, residen-
te en Färberstrasse 4, 89 Augsburg, República Federal
Alemana.

=====
Ya es conocida la obtención de metilolmelaminas,
eteradas con alcoholes inferiores, hidrosolubles, hacien-
do reaccionar melamina con soluciones acuosas de formal-
dehido, a un pH neutro hasta alcalino, hasta formarse las
metilolmelaminas y retirando después cuidadosamente el

5.

387655



- 2 -

agua. Esta cuidadosa eliminación del agua se puede realizar mediante separación por destilación azeotrópica del agua con alcoholes o, preferentemente, por secado por aspersión de las soluciones.

5. Las metilolmelaminas prácticamente anhidras, así obtenidas, se eterifican entonces con alcoholes inferiores, bajo adición de catalizadores ácidos, se neutralizan después de la eterificación y el alcohol, que puede estar en exceso, se separa por destilación.
10. Un inconveniente esencial de este procedimiento consiste en la preparación de las metilolmelaminas prácticamente anhidras. Al deshidratar por destilación azeotrópica, se consumen cantidades muy grandes de disolventes orgánicos correspondientes que se han de recuperar de nuevo en forma adecuada. Para el secado por aspersión se precisan, por otra parte, aparatos muy costosos.
15. También es conocido el efectuar la eterificación de las metilolmelaminas con alcohol en exceso y catalizadores ácidos en presencia de agua. Estos procedimientos, sin embargo, solamente se pueden realizar en penta- y hexa-
20. metilolmelamina y, también en estos productos más elevadamente metilolados, es necesario regular muy exactamente el procedimiento para evitar una ulterior condensación indeseada de las metilolmelaminas. Con las metilolmelaminas
25. que, por cada mol de melamina, contienen como máximo



4 grupos metilol, este procedimiento es practicamente irrealizable, ya que estos productos, bajo la adición de ácido, se siguen condensando rapidamente y, por esta razón, producen unos productos más o menos insolubles en agua.

- 5. Se ha descubierto ahora que las metilolmelaminas eterificadas, hidrosolubles, se pueden obtener en forma sencilla si, en la primera etapa, 1 mol de melamina se calienta, en presencia de álcalis, con 2 a 6 moles de paraformaldehído, en 0,4 a 1,2 moles de un alcohol tanto divalente como trivalente con un total de 2 a 6 átomos de carbono, pudiéndose intercambiar hasta un 60 % del polialcohol por aproximadamente la misma cantidad en peso del alcohol monovalente, inferior, empleado en la segunda etapa para la eterificación, hasta que se haya formado una solución opalescente hasta clara, e inmediatamente después, en la segunda etapa, tras agregar un exceso de alcohol alifático, monovalente inferior, se eterifica en forma ácida en la manera usual, se neutraliza y, en caso dado, el alcohol monovalente en exceso se separa por destilación.
- 10.
- 15.
- 20. El alcohol, tanto divalente como trivalente, con un total de 2 a 6 átomos de carbono, se emplea en cantidades de 0,4 a 1,2, preferentemente 0,7 a 1,1 moles por mol de melamina.
Como tales alcoholes sean mencionados, por ejemplo:
- 25. etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilen-



387655

- glicol, butilenglicol y glicerina. Preferentemente, se emplea etilenglicol. Un modo de trabajo especialmente preferido del procedimiento según la presente invención, consiste en que hasta un 60 % de los mencionados polialcoholes se intercambia, como mínimo en igual cantidad, preferentemente en aproximadamente su doble cantidad en peso, por el alcohol alifático, monovalente, inferior, empleado en la segunda etapa para la eterificación. Preferentemente, se intercambia del 10 al 50 % en peso del polialcohol. La cantidad de alcohol inferior empleado puede, por lo tanto, superar sin más la cantidad de polialcohol empleada, pues de esta manera se obtiene un sistema más líquido y por lo tanto más capaz de reacción.
- 5.
- 10.

- En la reacción de la melamina con el paraformaldehído, en los polialcoholes mencionados, en la primera etapa, se emplean, como álcalis, especialmente el hidróxido sódico o potásico, así como los carbonatos alcalinos. Sin embargo, también es posible emplear bases orgánicas, en especial trialcanol- y trialquilaminas, por ejemplo, trietanolamina ó trietilamina. El pH, medido después de diluir 1 parte de la mezcla de reacción de la primera etapa con 10 partes de agua, deberá encontrarse por encima de 8, especialmente en 8,5-10. Después de graduar el pH, se calienta la mezcla de reacción a temperaturas preferentemente superiores a 80°, especialmente a 85-100°C. La temperatura de metilolación no deberá,
- 15.
- 20.
- 25.



- sin embargo, sobrepasar en lo posible los 140°C. Se mantiene la mezcla a la temperatura de reacción deseada, especialmente a 85-100°C., hasta que se haya vuelto casi clara. Tan pronto como se haya obtenido la mezcla casi clara, se agrega inmediatamente, en la segunda etapa, el alcohol alifático monovalente, inferior. Como alcohol se puede mencionar al metanol y etanol industrial, mientras que el propanol es menos adecuado. Con especial preferencia se emplea el metanol siendo, sin embargo, ventajoso enfriar la mezcla de reacción, antes de la adición del mismo, a temperaturas inferiores a 85°C para evitar de esta manera, durante la adición, una pérdida de alcohol por evaporación del mismo.
- 5.
- 10.

- La cantidad del alcohol empleado para la eterificación deberá ascender a más de 6 moles por mol de melamina, especialmente de 8 a 20 moles por mol de melamina. Por lo tanto, se emplea en las metilolmelaminas metiloladas inferiores, por lo general, un exceso mayor que en las metilolmelaminas altamente metiloladas. Después de agregar el alcohol, se ajusta el pH, con un ácido medianamente fuerte hasta fuerte (medido en una solución de 1 parte de la mezcla de reacción alcohólica con 10 partes de agua), a un valor inferior a 6,5, especialmente a un valor pH de 4,5 a 6,2. Como ácidos se emplean preferentemente ácidos inorgánicos fuertes y semifuertes, tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico. Sin embargo, también se pueden
- 15.
- 20.
- 25.



- 6 - 387655

- emplear con buen éxito ácidos orgánicos fuertes hasta medianamente fuertes, tales como ácido maléico, ácido monocloroacético, ácido tricloroacético y ácidos dicarboxílicos con un total de 2 a 5 átomos de carbono. La eterificación se efectúa a unos 50-80°C. hasta que se haya formado un producto claro o bien opalescente, lo que generalmente lleva de 5 a 25 minutos. Finalmente, se ajusta la mezcla de reacción a un pH de 7,2 a 8,5 (medido asimismo después de una dilución 1:10 con agua) y, opcionalmente, se separa por destilación el alcohol en exceso.
- 5.
- 10.

- El procedimiento de la presente invención se caracteriza, ante todo, porque la metilolación de la primera etapa se efectúa prácticamente bajo ausencia de agua y de esta manera, especialmente también las metilolmelaminas que por cada mol de melamina contienen como máximo 4 moles de formaldehído enlazados en forma de grupos metilónicos, se pueden transformar, sin secado, en las correspondientes metilolmelaminas eterificadas hidrosolubles. Por lo tanto, se da especial preferencia a la obtención de las di- hasta tetrametilolmelaminas eterificadas según el procedimiento de la presente invención. En los compuestos altamente metilolados, es de destacar que, con el procedimiento según la presente invención, solo se necesita un exceso más reducido en el alcohol empleado para la eterificación que en el procedimiento de eterificación conocido, efectuado sin secado in-
- 15.
- 20.
- 25.



- termedio. Finalmente, una ventaja especial del procedimiento según la presente invención, consiste en que el alcohol recuperado por separación por destilación se obtiene prácticamente libre de agua y, por lo tanto, se puede volver a emplear de nuevo directamente.
5. No era de prever que mediante el empleo de los poli-alcoholes mencionados, en las cantidades indicadas, sea posible efectuar la reacción de melamina con paraformaldehído y álcali como catalizador en una forma tan sencilla y rápida.
10. El presente procedimiento resulta aún más sorprendente debido a que es posible realizar la metilolación de la melamina con Paraformaldehído en los alcoholes inferiores, alifáticos, monovalentes empleados, pues ensayos comparativos han demostrado que la velocidad de reacción de la melamina con el paraformaldehído, en presencia de alcoholes monovalentes, al emplear álcalis como catalizador, es tan reducida, que en el largo calentamiento necesario para la reacción completa no se puede evitar una ulterior condensación de los compuestos metilólicos formados. A pesar de las reducidas velocidades de reacción en el alcohol inferior, monovalente, es sin embargo posible intercambiar hasta un 60 % de polialcohol por el alcohol empleado en la segunda etapa para la eterificación. Se puede considerar como extraordinariamente sorprendente que, justamente el intercam-
- 15.
- 20.
- 25.



5. bio de una parte del polialcohol por el alcohol influenciador de la velocidad de reacción de la melamina con paraformaldehído, se haya de considerar como un modo de realizar el procedimiento especialmente preferente según la presente invención, ya que al intercambiar totalmente el polialcohol se forman productos altamente condensados, insolubles en agua.

10. Las metilolmelaminas eterificadas obtenidas se emplean en las finalidades de aplicación usuales. Así, sirven especialmente para el apresto inarrugable de textiles de fibras de celulosa, como agentes suministradores de tacto en el apresto de materiales de fibras sintéticas, por ejemplo, estructuras laminares de fibras de poliamida y poliéster, y también como productos de adición para masas de adhesivos.

15.

Ejemplo 1

20. En un matrás de tres cuellos de 2 litros de capacidad, dotado de agitador, termómetro y refrigerador de reflujo, se preparan 150 g de etilenglicol, 252 g de melamina y 190 g de paraformaldehído (al 96 %) y con 1 cc de lejía sódica al 25 % se ajusta el pH a 9,0 (medido después de diluir 1 parte de la mezcla de reacción con 10 partes de agua). La temperatura se aumenta rápidamente a 95°C. y la mezcla de reacción se deja durante 20 minutos a esta temperatura.

25. Después de haberse obtenido un producto casi claro se enfría

387655



- 9 -

5. éste a 80°C. y se mezcla con 640 g de metanol. Después se ajusta con 8 cc de ácido clorhídrico concentrado a un pH de 6,2 (medido después de diluir 1:10 con agua) y se eterifica durante 12 minutos a 60°C. Después de neutralizar a un pH de 7,8 con lejía sódica al 25 % se separa ampliamente el metanol en exceso por destilación y se obtiene un producto claro, hidrosoluble, que se puede diluir con agua en cualquier proporción.

10. Es especialmente ventajoso si aproximadamente un 20 % de etilenglicol se intercambian por 60 g de metanol y después se metilola la melamina en la forma indicada.

Ejemplo 2

15. En un matraz de tres cuellos de 2 litros de capacidad, se ajusta una mezcla de 110 g de etilenglicol, 90 g de metanol técnico, 252 g de melamina y 145 g de paraformaldehído (al 96 %), con 1 cc de lejía potásica al 25 %, a un pH de 9,0 (medido después de diluir 1:10 con agua). Esta mezcla de reacción se calienta rápidamente a reflujo (unos 86°C.) y se sigue agitando a esta temperatura hasta obtener una solución prácticamente clara (unos 5 a 8 minutos).
20. Después de enfriar a 70°C. se agregan 640 g de metanol técnico, el pH se ajusta con ácido clorhídrico concentrado a 5,3 (medido después de diluir 1:10 con agua) y se eterifica a 60°C. durante unos 8 minutos. La mezcla de reacción se neutraliza a continuación (pH 8,5), el alcohol en
25.



387655

exceso se separa principalmente por destilación y se obtiene un producto opalescente, hidrosoluble que se puede diluir con agua en cualquier proporción.

Ejemplo 3

5. En una capa de cristal de 2 litros de capacidad, se ajusta una mezcla de 150 g de glicerina, 252 g de melamina y 313 g de paraformaldehído (al 96 %), con 5 cc de trietanolamina, a un pH de 8,5 aproximadamente (medido después de diluir 1 parte de la mezcla de reacción con 10 partes de agua). La mezcla se calienta entonces rápidamente a unos 95°C y después de unos 20 minutos se ha obtenido un producto casi claro. A continuación se enfría la mezcla de reacción a unos 75°C., se agregan 640 g de metanol, el pH se ajusta con ácido maléico a 5,6 (medido después de diluir 1:10 con agua) y se eterifica durante unos 12 minutos a unos 60°C. Después de neutralizar (pH 7,6) con lejía sódica al 25 % y separar por destilación el alcohol en exceso, se obtiene un producto prácticamente claro, hidrosoluble y que se puede diluir con agua arbitrariamente.
- 10.
- 15.
20. En forma correspondiente se puede obtener, al emplear 360 g de paraformaldehído en la primera etapa e igual cantidad de metanol en la eterificación en la segunda etapa, una hexametilolmelamina eterificada, hidrosoluble.
25. En lugar del ácido maléico, se puede emplear también para la acidificación de la segunda etapa, por ejemplo, áci-



do succínico.

Ejemplo 4

5. En un matraz de tres cuellos de 2 litros de capacidad, dotado de termómetro, refrigerador de reflujo y agitador, se ajusta una mezcla de 150 g de dietilenglicol, 252 g de melamina y 250 g de paraformaldehído (al 96 %), con 1,5 g de sosa anhidra, a un pH de 9 aproximadamente (medido después de diluir 1:10 con agua) y después de calentar a 120°C.

10. durante 15 minutos se agita a esta temperatura. El producto de reacción claro, obtenido, se puede enfriar a unos 90°C., se agregan 1100 g de alcohol etílico, el pH se ajusta con 3 g de ácido tricloroacético a 5,5 aproximadamente, (medido después de diluir 1:10 con agua) y se eterifica a unos 50°C. durante unos 20 minutos. La mezcla de reacción

15. obtenida es entonces neutralizada, el alcohol en exceso se separa por destilación a presión reducida y se obtiene un producto opalescente, hidrosoluble, arbitrariamente diluible con agua.

20. Una tetrametilolmelamina eterificada igual de buena se obtiene si un 50 % del dietilenglicol se intercambia por 120 g de alcohol etílico. La metilolación de la primera etapa se puede efectuar entonces a 90-100°C.

Ejemplo 5

25. En una capa de cristal, dotada de agitador y termómetro, se ajusta una mezcla de 140 g de propanodiol-(1,2), 252 g

387655¹⁶

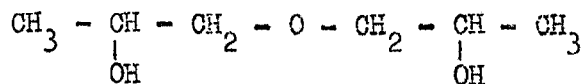


- de melamina y 190 g de paraformaldehído al 96 %, mediante adición de trietilamina, a un pH de 10,0 (medido después de diluir 1:10 con agua) y después de calentar a 100°C. se agita durante unos 15 minutos a esta temperatura. La mezcla de reacción obtenida se mezcla con 1450 g de propanol y ácido sulfúrico semiconcentrado (pH 5,8 después de diluir 1:10 con agua) y a unos 65°C. se efectúa la eterificación de la metilolmelamina formada. Después de la neutralización usual se obtiene un producto practicamente claro, hidrosoluble.
- 5.
- 10.

Ejemplo 6

Si se trabaja en forma correspondiente al ejemplo 4 pero en la primera etapa se emplean como alcohol 230 g de dipropilenglicol de fórmula

15.



- y para el ajuste del pH se emplea lejía sódica al 25 %, entonces se obtiene asimismo un producto claro, hidrosoluble.
- 20.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no

25.



alteren su principio fundamental. También se hace constatar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el nº P 20 05 166.5 de 5 de febrero de 1970, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE METILOLMELAMINAS ETERIFICADAS SOLUBLES EN AGUA; caracterizándose por lo siguiente:

- 5.
- 10.

1.- Procedimiento para la obtención de metilolmelaminas eterificadas solubles en agua, caracterizado porque, en una primera etapa, 1 mol de melamina se calienta, en presencia de álcalisis, con 2 a 6 moles de paraformaldehído, en 0,4 a 1,2 moles de un alcohol, tanto divalente como trivalente, con un total de 2 a 6 átomos de carbono, pudiéndose intercambiar hasta un 60 % de poli-alcohol por aproximadamente la misma cantidad en peso del alcohol monovalente, inferior, empleado en la segunda etapa para la eterificación, hasta que se haya formado una solución opalescente hasta clara, e inmediatamente después, en la segunda etapa, tras agregar un exceso de alcohol alifático, monovalente, inferior, se eterifica en forma ácida, se neutraliza, y, en caso dado, el alcohol monovalente en exceso se separa por destilación.

15.

20.

25.

Handwritten signature or mark.

387655



- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la primera etapa se emplean 0,7 a 1,1 moles de un alcohol tanto divalente como trivalente con un total de 2 a 6 átomos de carbono.
- 5. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque en la primera etapa se emplea etilenglicol como polialcohol.
- 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en la primera etapa se intercambia un 10 a 50 % en peso del alcohol tanto divalente como trivalente por aproximadamente la doble cantidad en peso del alcohol monovalente, inferior, empleado en la segunda etapa.
- 10. 5.- Procedimiento para la obtención de metilolmelaminas eterificadas solubles en agua, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

16 ABR. 1971

CHEMISCHE FABRIK PFERSEE GMBH.

L. GOMEZ ACEBO Y MODEY
c. c. Fernando F. Hernández Ruiz

20.

Handwritten mark