

406073 

406073

PATENTE DE INVENCION

Ref: 2921.

406073

Int. Cl.:	C09F
-----------	------

*Memoria*

*Descriptiva*

F. E. 24-4-75

sobre:

Procedimiento para la obtención de resinas aminoplastos.

=====

*Solicitante*

CASELLA FARBERWERKE MAINKUR AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en 6000 Frankfurt (Main)-Fechenheim, República Federal Alemana.

=====

Ya es conocido que se pueden obtener resinas aminoplastos ilimitadamente solubles en agua, con tiempos de gelificación breves en solución al 50 % a 100°C, si las resinas se modifican con polialcoholes y sales del ácido amidosulfónico (DOS 1 495 351).

5.

406073



- 2 -

Estas resinas conocidas muestran sin embargo grados de condensación bajos, ya que en solución al 50 % aún deben ser líquidas para que sea posible poder medir los tiempos de gelificación breves descritos.

5. Se ha descubierto que se pueden obtener resinas aminoplastos altamente condensadas, ilimitadamente solubles en agua, con sorprendentes propiedades, si los formadores de aminoplastos se condensan con 0,2 a 4 moles de formaldehído y 0,01 a 2 moles de una sal de ácido amidosulfónico, en cada caso referido a un mol de un grupo amino del formador del aminoplasto, a temperatura elevada, como mínimo hasta que una muestra ajustada a un 50 % de contenido de resina forme a temperatura ambiente, un gel sólido.
10. Como productos de partida para el procedimiento de la presente invención entran en consideración los formadores de aminoplastos conocidos, tales como úrea, tiourea, dicianodiamida, guanaminas, melamina, así como sus mezclas, preferentemente, sin embargo, melamina. Se les adecuadas del ácido amidosulfónico se pueden componer tanto de las bases orgánicas como inorgánicas y ácido amidosulfónico. Por ejemplo se pueden emplear las sales alcalinas y alcalino-térreas así como otras sales metálicas polivalentes del ácido amidosulfónico, tal como el sulfamato de cinc, de plomo y de hierro. Como bases orgánicas para la formación de sal con el ácido amidosulfónico entran especialmente en consideración las aminas terciarias, etanolaminas y aminas cíclicas, tal como, por ejemplo, morfolina.
15. Normalmente se emplea como sal del ácido amido-
- 20.
- 25.
- 30.



- sulfónico el sulfamato sódico. Las resinas aminoplas-  
tos obtenidas según el procedimiento de la presente in-  
vención son, por ejemplo, líquidas en soluciones acu-  
sas con un contenido en resina de un 20 a 30 % y esta-  
bles durante un tiempo más largo a temperatura ambien-  
te. Se pueden transformar de nuevo en polvos de resi-  
na solubles a partir de sus soluciones acuosas median-  
te secado por pulverización. Independientemente de la  
forma en que se presenten, estas resinas poseen la pro-  
piedad de que una muestra de una solución acuosa, que se  
ha ajustado a un contenido de resina de un 50 %, a tempe-  
ratura ambiente, forma un gel sólido, es decir, a tempe-  
ratura ambiente prácticamente ya no fluye.

- La realización de la condensación se efectúa de  
manera que se condense al menos hasta que una muestra  
ajustada a un contenido de resina de un 50 % a temperatu-  
ra ambiente forme un gel sólido, es decir, que practica-  
mente ya no fluya. Una condensación mas allá de este  
punto no es perjudicial y en algunos casos incluso apor-  
ta hasta una mejora de la resistencia al agua de las resi-  
nas. Según la concentración del preparado de condensa-  
ción se puede efectuar la determinación de este punto de  
distintas maneras. En la condensación de una solución  
de resina al 50 - 60 %, tal y como se obtiene al emplear  
formaldehido acuoso usual en el mercado, se interrumpe  
la condensación lo más pronto cuando una muestra enfria-  
da a temperatura ambiente con un contenido en resina de  
un 50 % (en caso de que el preparado de condensación con-  
tenga más de un 50 % de resina, se habrá de diluir la  
muestra en forma correspondiente) forme un gel sólido.

406073



- 4 -

La solución de resina obtenida se diluye entonces para su mejor manipulación, por ejemplo, con agua ajustándose se a contenidos de resina de aproximadamente un 20 a un 30 %.

5. La condensación se puede efectuar también desde un principio en solución diluida de manera que, sin diluir, se obtengan soluciones de resina con un 20 a un 30 % de contenido en resina. Para ello se necesitan tiempos de condensación mas largos que para una condensación en solución al 50 - 60 %. Si en la condensación en soluciones diluidas se fijara en punto final de condensación mediante toma de muestras y determinación de la fluidez a temperatura ambiente, se habrían de concentrar las muestras primeramente a un contenido de un 50 % de resina, lo que precisa tanto tiempo que este método practicamente no se puede utilizar. Para la realización del procedimiento de la presente invención es por lo tanto importante que la fluidez de una solución de resina al 50 % a temperatura ambiente esté en relación, si bien distinta para cada combinación de resina, con la correspondiente diluibilidad de la solución de resina con solución de sal común saturada a una temperatura determinada, por ejemplo, 20°C. Por esta razón se procede en la práctica determinando en un ensayo previo, en determinados periodos de tiempo, en cada caso en una muestra la diluibilidad con solución de sal común saturada a una temperatura determinada y concentrando, en cada caso, otra muestra a un contenido de un 50 % de resina, enfriando a temperatura ambiente y comprobando si ya se forma un gel sólido.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- En la realización industrial de la condensación en solución diluida se vigila entonces la diluibilidad de la solución de resina con solución saturada de sal común a la temperatura seleccionada y se interrumpe la condensación cuando se haya alcanzado la diluibilidad previamente fijada. Según este método se puede determinar el punto final de condensación del preparado principal sin tener que evaporar las muestras tomadas.
5. Ha demostrado ser conveniente condensar una solución al 50 a 60 % hasta que una muestra con un contenido en resina de un 50 % (con soluciones de mayor concentración se ha de diluir la muestra en forma correspondiente) a temperatura ambiente fluya solo un poco. Después se diluye el preparado, por ejemplo, a un contenido en resina de aproximadamente un 20 a 30 % y se efectúa el ajuste en fino del punto final con ayuda de la diluibilidad determinada en ensayos previos con solución de sal común saturada. Terminada la condensación se presenta una solución de resina de la que una muestra evaporada a un contenido de resina de un 50 % a temperatura ambiente forme un gel sólido, es decir, que prácticamente no fluye. La condensación de las soluciones obtenidas según las tres variantes de procedimientos descritas se puede extender también mas allá del punto de formación de gel en solución al 50 % a temperatura ambiente, si esto es necesario para lograr una determinada propiedad en la técnica de aplicación. En estos casos se determina en ensayos previos el punto final de la condensación mediante fijación de un tiempo de condensación adicional después de alcanzar la forma-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

406073

- 6 -



ción de gel en una solución al 50 % a temperatura ambiente o bien mediante determinación de una diluibilidad con solución saturada de sal común.

5. Las resinas altamente condensadas obtenidas según el procedimiento de la presente invención son adecuadas, prácticamente para todas las finalidades para las cuales ya se emplean o han sido propuestas resinas aminoplastos, ofreciéndose en el caso de endurecimiento térmico o ácido ventajas debido a que por elevado grado de condensación endurecen con especial rapidez.
- 10.

15. Especiales ventajas, ante todo con respecto a la resistencia al agua, las ofrecen las resinas sin embargo en todos aquellos casos en los cuales un endurecimiento ácido o térmico no es posible o solo bajo condiciones muy benignas, tal como por ejemplo en el ennoblecimiento del papel, al ligar materiales de construcción inorgánicos o en la formación de capas facilitadoras de la adhesión sobre vidrio celular.

20. Fué sorprendente que estas ventajas solamente se hallen en las resinas aminoplastos altamente condensadas obtenidas según el procedimiento de la presente invención, mientras que las resinas conocidas, por ejemplo según DOS 1 495 351 no presentan estas ventajas.

Ejemplo 1

25. 618 partes en peso de formaldehído al 39 % se mezclan con 0,8 partes en peso de sosa cáustica, 600 partes en peso de una solución al 40 % de sulfamato de sodio y 252 partes en peso de melamina (proporción molar 4:1:1) y a 90°C se condensa durante unas 5 horas hasta
30. que una muestra enfriada a temperatura ambiente casi no



- fluya. Inmediatamente, sin enfriar, se agregan 1200 partes en peso de agua y se sigue condensando a 90°C hasta una diluibilidad de 1 parte de resina en 3 partes de solución saturada de sal común a 20°C. (Mediante ensayos previos se había determinado para este preparado que la resina condensada hasta esta diluibilidad en sal común en solución al 50 % a temperatura ambiente representa un gel sólido). Después de enfriar se obtiene una solución de resina clara, al 25 %, ilimitadamente soluble en agua. El pH se encuentra en unos 8,5 y la viscosidad en 12 DIN-seg en la copa de 4 mm. La resina se mantiene durante varios meses y mediante secado por pulverización se puede transformar en una resina en polvo, que, después de volver a disolver, muestra las propiedades arriba indicadas. La resina es adecuada como aditivo a los materiales de construcción de yeso u hormigón para mejorar la resistencia al agua y regular el tiempo de fraguado. También es adecuada como agente auxiliar para mejorar la adherencia de lacas de vidrio celular y para mejorar la resistencia al agua de tiras de papel.

#### Ejemplo 2

- 462 partes en peso de formaldehído al 39 % se mezclan con 0,8 partes en peso de sosa cáustica, 180 partes en peso de una solución al 40 % de sulfamato de sodio y 252 partes en peso de melamina (proporción molar 3:0,3:1) y a 90°C se condensa durante unas 3 horas hasta que una muestra enfriada a temperatura ambiente ya casi no fluya. Se agregan entonces inmediatamente sin enfriar 1200 partes en peso de agua y se sigue condensando aún du

406073



- 8 -

rante una hora a  $90^{\circ}$  (el tiempo de la condensación ulterior se ha determinado mediante ensayos previos).

La solución de resina obtenida corresponde en sus propiedades a la solución obtenida según el ejemplo 1.

5. Ejemplo 3

231 partes en peso de formaldehído al 39 % se mezclan con 0,8 partes en peso de lejía sódica al 50 %, 600 partes en peso de una solución al 40 % de sulfamato de sodio y 126 partes en peso de melamina (proporción molar 3:2:1) y a  $90^{\circ}\text{C}$  se condensa durante unas 13 horas hasta que una muestra enfriada a temperatura ambiente casi no fluya. Sin enfriar se agregan inmediatamente 600 partes en peso, de agua y se sigue condensando durante una hora a  $90^{\circ}\text{C}$  hasta una diluibilidad de 1 parte de resina en 1,3 partes de solución saturada de sal común a  $20^{\circ}\text{C}$ .

15. La solución de resina al 30 % obtenida corresponde en sus propiedades a la solución obtenida según el ejemplo 1, mostrando la resistencia al agua en general unos valores aún mas favorables.

20. Ejemplo 4

En un recipiente resistente a la presión se condensan 608 partes en peso de formaldehído al 39 % con 1 parte en peso de potasa y 216 partes en peso de úrea (proporción molar 2,2:1) a  $120^{\circ}\text{C}$  y una presión interior de 3 atmósferas de sobrepresión durante unas 4 horas hasta que una muestra enfriada a  $20^{\circ}\text{C}$  muestre una viscosidad de 14 - 15 DIN-seg en la copa de 4 mm. Se enfría entonces a unos  $100^{\circ}\text{C}$  se retira la presión, se ajusta con lejía sódica a un pH de 7 y se agregan 16 partes en peso de

25.

30.



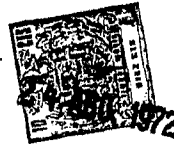
- una solución al 40 % de sulfamato de sodio. A continuación se hierve durante unas 12 horas bajo reflujo hasta que una muestra casi no fluya a temperatura ambiente. Sin enfriar, se agregan 800 partes en peso de agua y nuevamente se calienta durante 3 horas al reflujo (el tiempo de condensación ulterior de 3 horas se determinó mediante ensayos previos). La solución de resina al 22 % así obtenida es clara y se puede diluir ilimitadamente con agua. El pH se encuentra en 7,5 y la viscosidad es de 12 DIN-seg. a 20°. Las demás propiedades de la solución de resina corresponden a las propiedades de la solución de resina descrita en el ejemplo 1.

- N O T A -

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 25 de agosto de 1971, bajo el número P 21 42 532.1, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE RESINAS AMINOPLASTOS; caracterizándose por lo siguiente:

- 1ª.- Procedimiento para la obtención de resinas aminoplastos, ilimitadamente solubles en agua, caracterizado porque formadores de aminoplastos se condensan con

406073



- 10 -

0,2 a 4 moles de formaldehido y 0,01 a 2 moles de una sal de ácido amidosulfónico, en cada caso referido a un mol de grupo amino del formador de aminoplasto a temperaturas elevadas como mínimo hasta que una muestra ajustada a un contenido de resina de un 50 % a temperatura ambiente forma un gel sólido.

5.

2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el formador de aminoplasto es melamina.

10.

3<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque primeramente se condensa en solución al 50 a 60 % y a continuación se termina de condensar en solución más diluida.

15.

4<sup>a</sup>.- Procedimiento para la obtención de resinas aminoplastos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 10 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

24 AGO. 1972

20.

CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AKTIENGESELLSCHAFT

J. GÓMEZ ACEBU Y MODEX  
D. Firmados L. Gasta Forchadas