



411717

Int. Cl.<sup>2</sup>: C08G/1095

11717

F. E. 21-3-75

411717

## MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

### PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN

RESIDENCIA: 25 BOULEVARD DE L'AMIRAL BRUIX.-

PARIS 16<sup>ème</sup>. (Francia)

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION

DE LIGANTES AMINOPLASTOS

Prioridad: Patente francesa n.º 7206221 del 24-2-72



411717

16 FEB 1970

1

Esta invención tiene por objeto la mejora de las propiedades de los condensados aminoplastos mixtos obtenidos a partir de los derivados aminados de la s-triazina, urea y un aldehído.

5

Las resinas aminoplastos llamadas "ordinarias" proceden de una reacción de policondensación entre un aldehído, con mucha frecuencia formol y un cuerpo orgánico aminado. Habitualmente se llama aminoplasto "mixto" a un policondensado elaborado con varios compuestos aminados como la urea y la melamina.

10

Los condensados en cuestión, preparados en medio acuoso, son generalmente utilizados en este mismo medio, en frío o en caliente y eventualmente bajo presión, en presencia o no de endurecedores como cloruro de aluminio, como ligante para la fabricación de paneles de contrachapado o de aglomerados a base de materiales lignocelulósicos y para la impregnación del papel.

15

20

Las resinas de urea-formol son ampliamente utilizadas para aplicaciones que no requieren una resistencia especial a la humedad. Cuando esta propiedad es necesaria, se emplean habitualmente resinas de melamina puras, en mezcla o co-condensadas con resinas de urea-formol.

25

30

Sin embargo, estas mezclas y co-condensados están lejos de alcanzar las propiedades de resistencia a la intemperie de las colas formofenólicas. Esto ha sido ampliamente observado y ha conducido a los expertos en la técnica a modificar las resinas mixtas de melamina-urea-formol mediante diversos compuestos orgánicos como los fenoles (patente belga nº 756.365 del 18 de Septiembre de 1970) y los derivados furfurílicos (patente francesa nº 2.026.678 del 8 de



411717

1 Diciembre de 1969). Así se ha observado que las propiedades  
mecánicas de los materiales elaborados con estos ligantes  
son inicialmente excelentes y disminuyen mucho menos rápida-  
mente cuando son sometidos a los agentes atmosféricos y a  
5 la humedad.

Sin embargo, se ha podido observar que, incluso al  
abrigo de los agentes atmosféricos y de la humedad, los ma-  
teriales realizados con los ligantes aminoplastos mixtos,  
comprendidos los que tienen un elevado contenido en melami-  
na, así como con ciertos ligantes mixtos modificados según  
10 las descripciones de las patentes antes mencionadas, perdían  
por envejecimiento sus buenas propiedades mecánicas inicia-  
les.

Esta evolución con el tiempo parece debida a la aci-  
dez de las materias lignocelulósicas utilizadas para la ela-  
boración de los paneles o, por el contrario, a una alcalini-  
dad demasiado elevada del ligante empleado. Ha sido posible  
15 poner en evidencia que a un pH superior a 10,5, en presen-  
cia o en ausencia de fenoles, los policondensados de mela-  
mina-formol dan lugar a una hidrólisis más o menos rápida  
según la temperatura, regenerando la melamina insoluble y  
pulverulenta. Asimismo, la adición de ácidos orgánicos du-  
rante la elaboración de los paneles de partículas lignocelu-  
lósicas, realizados con un material relativamente poco ácido,  
20 conduce al mismo fenómeno y hace disminuir más o menos rápi-  
damente las propiedades mecánicas iniciales, como la resis-  
tencia al desgarramiento transversal.

Sin embargo, de acuerdo con esta invención, se ha  
encontrado que es posible fabricar paneles de partículas que  
poseen propiedades mecánicas muy buenas, poco sensibles al  
30



411717 16 FEB 1950

1 envejecimiento y a la intemperie, utilizando como ligantes las mezclas que comprenden:

5 A) de 1 a 4 partes de co-condensado de fenol-resina aminoplasto mixta, poseyendo una tolerancia al agua a 20°C de 3 a 0,5 volúmenes de agua por volumen de resina o una viscosidad comprendida entre 150 y 350 cP a 20°C, por

10 B) 1 parte de resina aminoplasto ordinaria o mixta, con una relación molar formol/urea comprendida entre 1 y 3, un contenido en materia seca comprendido entre 58 y 62 % y una viscosidad comprendida entre 3 y 5 poises, poseyendo dichas mezclas un poder regulador superior a 500.

15 El co-condensado resulta de la modificación de una resina aminoplasto mixta por un compuesto fenólico. Este puede ser el fenol, un difenol como la resorcina, un clorofenol u otro compuesto fenólico sustituido, como los cresoles o los xilenoles. Los compuestos aminados que entran en la composición de las resinas aminoplastos mixtas utilizables según la invención son, por una parte, los derivados aminados de la s-triazina, como la melamina, la amelina o las guanaminas y, por otra parte, la urea y sus derivados como alquilureas, las ureas de estructura cíclica y la tio-  
20 urea. El aldehído utilizado preferentemente es el formaldehído.

25 Con objeto de obtener las resinas aminoplastos mixtas, se calienta a una temperatura comprendida entre 70° y 100°C, preferiblemente entre 85° y 95°C, en un medio acuoso alcalino, la mezcla formada por los derivados aminados de s-triazina, la urea y el formol. El pH se mantiene entre 7 y 10, preferiblemente entre 8,5 y 9,5, por adición de una  
30 solución de hidróxido alcalino y el grado de condensación



1978

411717

1 se vigila mediante medida de la evolución de la tolerancia  
al agua a 20°C o mediante medida de la viscosidad a 20°C,  
para un contenido en materia seca del orden de 60-65 %. Se  
alcanzan los grados de condensación preferidos cuando la to-  
5 lerancia al agua a 20°C se establece entre 20 volúmenes y 1 vo-  
lumen de agua por un volumen de resina.

De preferencia, se hace reaccionar una mezcla de  
melamina-urea-formol, que comprende de 0,5 a 1,5 moles de  
melamina, de 1,5 a 0,5 moles de urea y de 3 a 10 moles de  
10 formol. También se puede utilizar un condensado de urea-  
formol de alto contenido en formol, que se encuentra en el  
mercado, en lugar de estas dos materias primas separadas.

Cuando se alcanza el grado de condensación elegido,  
se añaden de 0,4 a 2 moles de compuesto fenólico y se pro-  
15 sigue el calentamiento hasta alcanzar una tolerancia al  
agua a 20°C de 3 a 0,5 volúmenes de agua por volumen de re-  
sina o una viscosidad comprendida entre 150 y 350 cP a 20°C.  
La reacción se detiene por enfriamiento rápido a la tempera-  
tura ambiente y el pH se reajusta entre 8 y 9,5.

20 El co-condensado primario así obtenido es mezclado  
a continuación íntimamente, a la temperatura ambiente, con  
un ligante de urea-formol ordinario a razón de 1 a 4 partes  
de co-condensado primario por cada parte de ligante de urea-  
formol. Este último tiene de preferencia un contenido en  
25 materia seca comprendido entre 50 y 62 % y una viscosidad  
que oscila entre 3 y 5 poises. Su relación molar formol-  
urea está comprendida entre 1 y 3. El condensado primario  
puede también ser mezclado con resinas aminoplastos mixtas  
del tipo de melamina-urea-formol.

30 Las mezclas según la invención poseen propiedades



411717

1 muy buenas y en particular un poder regulador muy elevado  
con respecto a los homólogos no modificados. Sus resisten-  
cias a la temperatura ambiente, a una temperatura superior  
a la normal (40°C) y sobre todo en frío, son muy superiores  
5 a las de los policondensados no modificados. Los riesgos de  
una gelificación irreversible bajo la influencia del frío,  
como ocurre para los ligantes análogos no modificados, son  
mucho menores.

Hasta la fecha era corriente exaltar las propiedades  
10 de encolado de las resinas aminoplastos mixtas aumentando  
la proporción de melamina en la fórmula de estos ligantes.  
Se ha encontrado que con los policondensados aminoplastos  
según la invención, no era ya necesario utilizar una propor-  
ción muy alta de melamina en las resinas para obtener exce-  
15 lentes encolados, incluso después de pruebas con agua hir-  
viendo. Esto es una ventaja apreciable ya que esta materia  
prima es especialmente costosa.

La duración de trabajo de estos ligantes, en pre-  
sencia de los catalizadores habituales de las resinas amino-  
20 plastos, es del mismo orden que la de sus homólogos no mo-  
dificados.

Los ejemplos siguientes en los que las partes indi-  
cadas se dan en peso, salvo indicación en contrario, ilus-  
tran la invención sin limitarla.

EJEMPLO 1

25 Se condensan a 88-90°C, manteniendo el pH a 9,3 me-  
diante adiciones sucesivas de una solución de hidróxido só-  
dico al 40 %, 514 partes de formol al 30 %, 66 partes de  
urea y 129,5 partes de melamina - correspondientes a unas  
30 relaciones molares formol/urea y formol/melamina de 5 -

411717



1 hasta que la tolerancia al agua sea de 5 volúmenes de agua  
por volumen de resina a 20°C. Una cierta cantidad de agua,  
por ejemplo 208 partes, se evapora a vacío a 50-55°C. En-  
tonces se añaden 50 partes de fenol, se ajusta el pH a 9,3  
5 con la solución de hidróxido sódico al 40 % y se calienta a  
80-85°C hasta que la viscosidad es de 300 cP a 20°C.

Características del co-condensado primario:

Extracto seco	61,5 ± 0,2 % (2 horas a 120°C)
pH	9,2
10 Viscosidad a 20°C	325 cP
Estabilidades a 40°C	26 días
	a -20°C > 4 meses
	a la tem peratura ambiente > 3 meses.

15 Una parte del co-condensado primario se mezcla ínti-  
mamente con 1 parte del condensado urea-formol de relación  
molar F/U 1,70, con un contenido en materia seca del 60 %  
y una viscosidad a 20°C de 450 cP.

Se obtiene una resina marrón clara cuya ligera tur-  
bidez es debida al condensado de urea-formol agregado.

20 Características físico-químicas:

Extracto seco	61,2 ± 0,5 % (2 horas a 120°C)
pH	8,9
Densidad a 20°C	1,259
25 Viscosidad a 20°C	450 cP
Reactividad a 100°C (con 1,5 % de ClNH <sub>4</sub> )	1 minuto 35
Formol libre	0,59 %
Tolerancia al agua a 20°C	0,8 volúmenes de agua/1 volumen de resina

30



411717

1 Estabilidades a 40°C 30 días  
 a -20°C >4 meses  
 a la temperatura ambiente >4 meses

5 Poder regulador 865

El poder regulador es definido como la suma de los volúmenes en mililitros de sosa decimonormal y de ácido sulfúrico decimonormal necesarios para llevar a pH 10,5 y 2, respectivamente, dos soluciones idénticas de 25 g de resina en 100 ml de formol al 30 %.

10 El poder regulador es tanto mayor cuanto más elevada es la cifra dada para la suma de las dos medidas del volumen.

EJEMPLO 2

15 Se condensan a 88-90°C, manteniendo el pH a 9,3 mediante adiciones sucesivas de una solución de hidróxido sódico al 40 %, 514 partes de formol al 30 %, 66 partes de urea y 129,5 partes de melamina, hasta que la tolerancia al agua sea de 5 volúmenes de agua por volumen de resina a 20°C. Una parte del agua, por ejemplo alrededor de 200 partes, se evapora a vacío a 50-55°C. A continuación se añaden 128,5 partes de para-clorofenol, se ajusta el pH a 9 aproximadamente con la solución de hidróxido sódico al 40 % y se calienta a 80-85°C hasta la obtención de una viscosidad de 300 cP a 20°C. La reacción se interrumpe entonces por enfriamiento.

25 Características del co-condensado primario:

Extracto seco 62,0 ± 0,3 % (2 horas a 120°C)  
 pH 9  
 Tolerancia al agua a 20°C 1 volumen de agua/1 volumen de resina

30

411717



1	Estabilidad a 40°C	28 días
	a -20°C	>4 meses
	a la temperatura ambiente	>3 meses

5 Este condensado se mezcla con una resina de urea-formol (F/U = 1,70), al 60 % de materia seca, viscosidad a 20°C = 400 cP en la relación 1:1. Se obtiene una resina amarilla clara.

Características físico-químicas:

10	Extracto seco	63,0 ± 0,8 % (2 horas a 120°C)
	pH	8,9
	Densidad a 20°C	1,276
	Viscosidad a 20°C	405 cP
	Reactividad a 100°C (con 1,5 % de $ClNH_4$ )	2 minutos 23
15	Formol libre	0,77 %
	Tolerancia al agua a 20°C	0,7 volúmenes de agua/1 volumen de resina
	Estabilidad a 40°C	42 días
	a -20°C	>4 meses
	a la temperatura ambiente	>3 meses
20	Poder regulador	688

EJEMPLO 3

25 Se condensan a 85°C, manteniendo el pH en 9,3 por adiciones sucesivas de una solución de hidróxido sódico al 30 %, 106 partes de un condensado de urea/formol (F/U = 4,62, contenido en materia seca 74,8 %), 13,8 partes de formol al 30 %, 50,4 partes de melamina y 29,8 partes de agua, hasta una tolerancia a 20°C de 5 volúmenes de agua por volumen de resina. Entonces se añaden 20 partes de fenol y se prosigue la condensación a 85°C hasta una tolerancia a 20°C de dos

30



411717

1 volúmenes de agua por un volumen de resina. El pH se lleva entonces a 8,5 con una solución de hidróxido sódico al 30 %.

Características del condensado primario:

5	Extracto seco	62,3 ± 1,0 % (2 horas a 120°C)
	pH	8,5
	Proporción de hidróxido sódico	0,18 % de materia seca
	Viscosidad a 20°C	160 cP
	Estabilidad a 40°C	24 días
	a -20°C	29 días
10	a la temperatura ambiente	> 2 meses

Se mezclan 150 partes de este condensado con 75 partes de una resina de urea-formol análoga a la de los Ejemplos anteriores, de viscosidad 350 cP a 20°C.

15 Características físico-químicas:

	Extracto seco	62,3 ± 0,5 % (2 horas a 120°C)
	pH	8,5
	Densidad a 20°C	1,258
	Viscosidad a 20°C	250 cP
20	Reactividad a 100°C (con 1,5 % de ClNH <sub>4</sub> )	1 minuto 37
	Formol libre	0,42 %
	Tolerancia al agua a 20°C	3 volúmenes de agua/1 volumen de resina
	Estabilidad a 40°C	29 días
	a -20°C	> 2 meses
25	a la temperatura ambiente	> 2 meses

Poder regulador 594

EJEMPLO 4

30 Se efectúa una condensación mixta melamina-urea-formol con la misma carga que en el Ejemplo 3. Cuando se



411717

1 ha alcanzado una tolerancia a 20°C de 10 volúmenes de agua/  
 1 volumen de resina, se añaden 20 partes de fenol y se pro-  
 sigue la co-condensación a pH 9,3, hasta que la tolerancia  
 a 20°C sea de 2 volúmenes de agua/1 volumen de resina. Se  
 5 interrumpe la reacción por enfriamiento rápido.

Características del co-condensado primario:

	Extracto seco	63,7 ± 0,7 % (2 horas a 120°C)
	pH	9,1
	Viscosidad a 20°C	160 cP
10	Estabilidad a 40°C	20 días
	a -20°C	42 días
	a la temperatura ambiente	>2 meses

Se mezclan íntimamente 2 partes de este condensado  
 con 1 parte de resina de urea-formol (idéntica a la del  
 15 Ejemplo 3) a la temperatura ambiente.

Características físico-químicas:

	Extracto seco	64,2 ± 0,7 % (2 horas a 120°C)
	pH	9,0
	Densidad a 20°C	1,262
20	Viscosidad a 20°C	250 cP
	Reactividad a 100°C (con 1,5 % de ClNH <sub>4</sub> )	1 minuto 49
	Formol libre	0,48 %
	Tolerancia al agua a 20°C	3 volúmenes de agua/1 volumen de resina
25	Estabilidad a 40°C	35 días
	a -20°C	>2 meses
	a la temperatura ambiente	>2 meses
	Poder regulador	666

30 A título comparativo, el poder regulador de un li-

411717



1973

1 gante aminoplasto análogo no modificado por un fenol es de 425.

EJEMPLO 5

5 Los ligantes elaborados en los Ejemplos 1, 2, 3 y 4, por una parte y una resina de melamina-urea-formol no modificada, con una relación molar M/U/F de 1:2,5:7,5 y un contenido en materia seca del 60 %, por otra parte, han sido utilizados comparativamente para fabricar paneles de virutas de madera de 19 mm de espesor, con 12 % de resina seca respecto a las virutas secas. Bajo las prensas adecuadas para la fabricación de estos paneles, se ha aplicado una presión media de 20 kg/cm<sup>2</sup> a la temperatura de 180°C, durante 5 minutos.

15 Los paneles obtenidos fueron sometidos a ensayo según las normas del Centro Técnico de la Madera (Francia), unos después de la fabricación (d.f.) y los otros después de varios meses de conservación al amparo de las intemperies. Los resultados se dan en la tabla siguiente:

20	Resinas utilizadas	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Testigo no modificado
	<u>Medidas</u>					
	Espesor en mm (d.f.)	18,67	18,68	18,68	18,77	18,44
	Densidad en g/cm <sup>3</sup> (d.f.)	0,708	0,692	0,708	0,714	0,700
25	Hinchamiento en agua a 20°C (d.f.)					
	Al cabo de 2 horas, %	1,12	1,45	2,20	1,40	2,80
	Al cabo de 24 horas, %	4,62	5,05	5,35	4,10	6,85
	Absorción de agua a 20°C (d.f.)					
30	Al cabo de 2 horas, %	7,6	11,4	12,1	6,6	14,20
	Al cabo de 24 horas, %	22,10	23,9	22,8	20,4	34,8



22

411717

Nº 411.717

REIVINDICACIONES

1

1. Un procedimiento para la preparación de ligantes aminoplastos, caracterizado porque consiste en:

5

a) hacer reaccionar un compuesto fenólico con una resina aminoplasto mixta hasta que el co-condensado alcanza una tolerancia al agua a 20°C de 3 a 0,5 volúmenes de agua por volumen de resina o una viscosidad comprendida entre 150 y 350 cP a 20°C, y a continuación por

10

b) mezclar a la temperatura ambiente el co-condensado con una resina aminoplasto ordinaria o mixta con una relación molar formal/urea comprendida entre 1 y 3, un contenido en materia seca comprendido entre 58 y 62% y una viscosidad comprendida entre 3 y 5 poises, en la proporción de 1 a 4 partes de co-condensado por parte de resina.

15

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que se hacen reaccionar de 0,4 a 2 moles de compuesto fenólico con la resina aminoplasto resultante de la condensación de 0,5 a 1,5 moles de melamina con 1,5 a 0,5 moles de urea y 3 a 10 moles de formaldehído y poseyendo una tole

20

rancia al agua a 20°C de 20 volúmenes a 1 volumen para un volumen de resina, hasta que el co-condensado alcanza una tolerancia al agua a 20°C de 3 a 0,5 volúmenes de agua por volumen de co-condensado y/o una viscosidad comprendida entre

25

150 y 350 cP a 20°C y el co-condensado se mezcla a la temperatura ambiente con una resina aminoplasto como la definida en la Reivindicación 1 (b) en la proporción de 1 a 4 partes de co-condensado por parte de resina.

30

3. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2 en el que los ligantes aminoplastos obtenidos poseen un poder regulador superior a 500.



41171716 FEB 16 1973

1

4. Se reivindica por último como objeto que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE LIGANTES AMINOPLASTOS.

5

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de catorce páginas mecanografiadas.

10

Madrid, 16 de febrero 1.973

BERNARDO UNGRIA

P.D.

15

20

25

30