



PATENTE DE INVENCION

O.Z. 29 881

Int. Cl.². C08G

426302

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PRODUCTOS DE CONDENSACION
DE FORMALDEHIDO/UREA ESTABLES AL ALMACENAMIENTO.

Solicitante: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente
en 6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.-

La invención se refiere a un nuevo procedimien-
to para la obtención de productos de condensación de urea
y formaldehido modificados con bisulfitos, que contienen
adicionalmente un determinado porcentaje en sulfitos. Ta-
5. les productos de condensación pertenecen desde hace mucho



tiempo al estado de la técnica y se emplean sobre todo como adhesivos, engrudos o agentes auxiliares para papel.

5. Según la publicación de patente alemana 889.225 se obtienen estos productos de condensación, precondensando la urea, el formaldehído y bisulfito en la región alcalina, condensándolos, a continuación, posteriormente en la región ácida y ajustándolos, finalmente al punto neutral.

10. En este método se mezcla, por regla general, un sulfito alcalino con el bisulfito a incorporar por condensación en una proporción de, como mínimo, 1 : 1, ajustándose de esta manera un valor pH > 11 en la etapa de precondensación.

15. En estos productos de condensación se desarrolla, una vez estando el condensado acabado en solución acuosa o suspensión, con el tiempo una condensación posterior que se manifiesta en el aumento de la viscosidad. Tales características no son deseables en adhesivos y engrudos, ya que durante el periodo de almacenamiento resultan muy difíciles de aplicar.

20. El cometido de la presente invención consistía en obtener aquellas resinas formaldehídicas de urea, que tuviesen propiedades más favorables como adhesivos y que sobre todo pudiesen emplearse en el campo de papel. Aquellos agentes deberían servir en primer lugar como adhesivos, así
25. como para mejorar las propiedades mecánicas de papel, especialmente en cuanto a la resistencia a la rotura en mojado y en seco.

30. Aquellas resinas han de ser sumamente estables al almacenamiento, es decir, no deberán condensarse ulteriormente después de su obtención en suspensión acuosa. Los

productos de condensación de formaldehído modificados con bisulfitos hasta ahora conocidos, sin embargo, no cumplen con estos requisitos.

5. Se ha encontrado ahora un procedimiento para la obtención de productos de condensación de urea/formaldehído, que se obtienen en forma conocida mediante condensación de precondensados a partir de urea y formaldehído o sustancias cediendo formaldehído, o mezclas de urea y formaldehído o sustancias cediendo formaldehído, o mezclas de urea y formaldehído o sustancias cediendo formaldehído, ascendiendo la proporción entre urea y formaldehído y 1 : 1,3 hasta 1 : 2,8, con bisulfito y sulfito, o sustancias cediendo sulfito y bisulfito en un medio alcalino, y condensación posterior en un medio ligeramente ácido, caracterizado porque se emplean adicionalmente durante la condensación en la región alcalina un 0,5 a 10 % en peso - referido al bisulfito alcalino - de un sulfito alcalino o una cantidad equivalente de hidróxido alcalino.
- 10.
- 15.

20. Empleando los sulfitos alcalinos o hidróxidos alcalinos conforme a la invención se presenta un efecto que según el estado actual de la técnica no era de esperar, a saber, una elevada estabilidad al almacenamiento de los productos descargados.

25. Productos de partida para el procedimiento conforme a la invención son además de la urea que se obtiene, convenientemente, en forma de solución acuosa al 60 a 80%, formaldehído o sustancias cediendo formaldehído. El formaldehído se emplea generalmente en forma de solución acuosa al 25 a 40% en peso (solución de formaldehído comercial).
30. Por sustancias cediendo formaldehído se entienden aquellas



- sustancias que bajo las condiciones de reacción son capaces de ceder formaldehído por separación de sus moléculas. A los efectos de la invención entran en consideración formaldehído polímero, tal como para formaldehído, o compuestos metilólicos de la urea, tales como mono o dimetilolurea.
5. En caso de emplear ureas metilólicas se ha de agregar, para mantener la relación en peso arriba mencionada, la cantidad correspondiente en formaldehído, o bien en urea. El empleo de ureas metilólicas es una medida sumamente favorable a
10. los efectos de la invención, que puede realizarse condensando primero el formaldehído y la urea previamente, componiéndose los precondensados obtenidos esencialmente de las ureas metilólicas mencionadas. Una medida preferida para obtener aquellos precondensados consiste en mezclar urea y formaldehído en las cantidades proporcionales indicadas, calentándolos primero - en muchos casos en presencia de un poco de amoníaco - en la región ligeramente alcalina, y terminando la condensación, después de algún tiempo, a valores pH ligeramente ácidas de aprox. 5,5 a 6. Pero también es suficiente a los efectos de la invención emplear mezclas de formaldehído/urea sin reaccionar.
15. En ambos casos se emplea por 1 mol de urea, convenientemente 1,3 a 2,8, preferentemente 1,6 a 2,2 moles de formaldehído.
20. Los demás productos de partida que se emplean en cantidades de 1,5 a 8 moles, convenientemente, - referido a 1 mol de urea - son bisulfitos alcalinos, preferentemente bisulfito sódico, que se utilizan, por regla general, en forma sólida, o bien en solución acuosa al 20 a 40%. Según
25. la invención también es posible emplear sustancias cediendo
- 30.



5. bisulfito, tales como, preferentemente, el aducto del formaldehído y bisulfito, siendo en caso dado necesario, para alcanzar las proporciones molares deseadas, adicionar más formaldehído o bién bisulfitos. El empleo de aductos de formaldehído-bisulfito es, sobre todo, importante en caso de que para la condensación se quiera partir de mezclas de urea y formaldehído.
10. Los bisulfitos contienen, para la realización del procedimiento conforme a la invención - referido a la cantidad en bisulfito - 0,5 a 10 % en peso de un sulfito alcalino o la cantidad equivalente de un hidróxido alcalino, preferentemente 2 a 5 % en peso.
15. Como sulfitos alcalinos o hidróxidos alcalinos entran en consideración por ejemplo, los compuestos de sodio correspondientes, reemplazando, sin embargo, el sodio por otros metales alcalinos no perjudica el procedimiento. En principio también es posible adicionar los sulfitos y/o hidróxidos a la preparación de mezcla en forma separada; en este caso se emplean, preferentemente en forma de soluciones acuosas al 20 a 40%.
20. La preparación de reacción conteniendo formaldehído, urea o el precondensado de formaldehído-urea, bisulfito, sulfito y/o hidróxido se obtiene en total, por regla general, en forma de una solución acuosa al 30 a 70% en peso, preferentemente, 40 a 60% en peso; los valores pH ascienden - dependiendo del contenido en hidróxido y/o sulfito - en la mayoría de los casos a 7,5 a 11, pero en ningún caso a más de 11.
25. La condensación, que por consecuencia se efectúa en un medio ligeramente alcalino, durará unos 15 a 60 minu-
- 30.



tos y puede efectuarse a una temperatura de 60 a 100°C, preferentemente, 80 a 95°C según los métodos técnicos conocidos.

5. A continuación, se ajusta con un ácido, preferentemente ácido sulfúrico, ácido acético o ácido fórmico a valores pH de entre 4,0 y 6,5, y se sigue condensando a 90 y 95°C hasta alcanzar el grado de viscosidad deseado.

10. A continuación, se neutraliza la solución de reacción y se ajusta, por regla general, a un contenido en proporciones no acuosos de 40 a 70% en peso; de esta forma se obtiene una preparación lista para el uso.

15. Los productos de condensación obtenidos conforme a la invención se destacan, como preparaciones acuosas, listas para el uso, por una estabilidad al almacenamiento muy elevada, y son excelentes agentes auxiliares para mejorar las propiedades mecánicas de papel, especialmente su resistencia a la rotura en mojado o en seco.

20. Estas propiedades, que no eran de prever según el estado de la técnica, se desprenden de los ejemplos siguientes. Especialmente se demuestra con las tablas, que empleando más o bien menos que la cantidad necesaria en sulfitos y/o hidróxidos se perjudica la estabilidad al almacenamiento, lo que se manifiesta en un aumento de la viscosidad después de un almacenamiento más largo.

25. Ejemplo 1

30. 3000 partes en peso de una mezcla completamente soluble en agua, compuesta de 1200 partes en peso de formaldehído al 100%, 1200 partes en peso de urea y 120 partes en peso de bisulfito sódico se calienta a 90°C y a continuación se mantiene durante 30 minutos a esta temperatura.



5. A continuación, se ajusta con ácido fórmico a un valor pH de 6,5 y se sigue condensado a 85 a 90°C durante el tiempo suficiente para que la solución alcance una viscosidad de 700 mPa.sec a 20°C. A continuación, se ajusta el producto obtenido con sosa cáustica a un valor pH de 8,0. El contenido sólido del producto asciende a 60%.

Para comparar se prepararon bajo las mismas condiciones descritas otras 4 formulaciones, en las que se reemplazó,

10. a) 2,5% de la proporción en bisulfito de Na por sulfito de Na.
 b) 5% " " "
 c) 10% " " "
 d) 20% " " "

15. Las pruebas de las formulaciones a - d también se condensaron hasta alcanzar una viscosidad de 700 cP y se ajustaron, terminada la condensación, a un valor pH de 8,0. El contenido sólido también ascendió en todos los productos a un 60%.

20. Durante el almacenamiento a temperatura ambiente se midieron las siguientes viscosidades:

formulación	cantidad en bisulfito Na reemplazado (%)	por sulfito alcalino	viscosidad en c Pa a 20°C		
			inmediatamente	después de un mes	después de un almacenamiento de 2 meses
25. comparación	0		700	921	1.298
formulación a	2,5		700	852	1.163
formulación b	5		700	842	1.105
formulación c	10		700	838	1.054
formulación d	20		700	1.260	1.757



Ejemplo 2

5. Una mezcla de 3312 partes en peso de formaldehído acuoso al 40%, 103,7 partes en peso de una solución de amoníaco acuosa al 25% y 1784 partes en peso de una solución de urea al 80% en volumen se ajusta con sosa cáustica a un valor pH de 8,0 y se calienta a 90-95°C. Al cabo de 10 minutos de ajusta con ácido fórmico a un pH de 5,3 y se continúa con la condensación durante el tiempo suficiente para que una prueba mezclada con 8 partes de agua hirviente, al enfriarla a 12°C, comience a enturbiarse. Luego se adicionan 290 partes en peso de una solución de urea al 80% en volumen. A continuación, se sigue condensando hasta que se desarrolla una turbidez, según el ensayo prescrito, durante el enfriamiento a 22°C. Después de neutralizar con sosa cáustica se evapora, a continuación la solución a vacío hasta que tenga una densidad de 1,272 (a 50°C).

20. 5500 partes en peso del precondensado así obtenido se calientan junto con 723 partes de bisulfito sódico a 90°C y se mantienen durante 30 minutos a esta temperatura. A continuación, se ajusta la mezcla con ácido fórmico diluido a un valor pH de 6,2. Se continúa con la condensación a la temperatura de 90°C y pH de 6,2 durante el tiempo suficiente para que una solución de 100 partes en peso del producto y 50 partes en peso de agua tenga a 20°C una viscosidad de 175 cP. El producto obtenido se mezcla, luego, a 90°C con una solución de amoníaco acuosa al 25% durante el tiempo suficiente para que se haya eliminado el formaldehído libre. A continuación, se evapora la solución a vacío hasta que tenga una viscosidad de 900 cP a 25°C. El contenido sólido del producto asciende a 70%.



Procediendo según el método descrito en el ejemplo 2 se prepararon 3 formulaciones comparativas en las cuales se sustituye:

- a) 1% en peso de la cantidad en bisulfito de Na por sulfito de Na
- 5. b) 2,5% " " "
- c) 5% " " "

Durante el almacenamiento del producto obtenido según el ejemplo 2 se midieron temperatura ambiente, en comparación con las formulaciones a, b y c, las siguientes viscosidades:

10.

formulación	cantidad en bisulfito Na reemplazado por sulfito alcalino %	viscosidad en cP a 25°C	inmedia- tamente	después de 1 mes	después de 2 meses
-------------	---	-------------------------	---------------------	---------------------	-----------------------

15.

comparación	0	9000	23 490	33 300	
comparación a	1	9000	17 593	22 320	
comparación b	2,5	9000	15 264	18 540	
comparación c	5	9000	14 643	17 271	

N O T A

20.

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

25.

Alemania, con fecha 15 de mayo 1.973, bajo el número P 23 24 440.8; 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:

30.

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PRODUCTOS DE CONDENSACION



DE FORMALDEHIDO/UREA ESTABLES AL ALMACENAMIENTO; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento para la obtención de productos de condensación de formaldehido/urea estables al almacenamiento, que se obtienen en forma en principio conocida condensando precondensados de urea y formaldehido o sustancias cediendo formaldehido, o mezclas de urea y formaldehido o sustancias cediendo formaldehido, ascendiendo la proporción entre urea y formaldehido a 1 : 1,3 hasta 1 : 2,8, con bisulfito y sulfito, o sustancias cediendo bisulfito sulfito en un medio alcalino, condensándolos, a continuación, posteriormente en un medio ligeramente ácido, caracterizado porque durante la condensación en la región alcalina se emplean adicionalmente un 0,5 a 10 % - referido al peso del bisulfito alcalino - de un sulfito alcalino o la cantidad equivalente de un hidróxido alcalino.
- 10.
- 15.

20. 2.- Procedimiento para la obtención de productos de condensación de formaldehido/urea estables al almacenamiento, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

14 MAYO 1974

BASF AKTIENGESELLSCHAFT.-

L. GÓMEZ ACEBO Y MÓDET

Firmado: L. Gómez Fernández