

429 121

PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: O.Z. 30 050.

Int. No. 208 G; 209 J

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de adhesivos resis-
tentes al mojado.

=====

Solicitante: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residen-
te en 6700 Ludwigshafen, República Federal Alema-
na.

=====

La presente invención se refiere a un proce-
dimiento para la obtención de nuevos adhesivos resis-
tentes al mojado que se basan en una mezcla de fécula
alcalinamente desdoblada y productos de reacción de
5 úrea y formaldehído. Los productos son especialmente

5 adecuados para pegar papeles, cartón y los objetos conformados fabricados de ellos, así como bandas de tejido, y se caracterizan especialmente porque las adhesiones efectuadas con ellos son estables, también contra los efectos prolongados provocados por la humedad del aire y por el agua.

10 Tales adhesivos se obtenían hasta ahora mezclando fécula alcalinamente desdoblada en suspensión o solución acuosa con una resina de resorcina-formaldehído. A continuación se pegaban con ellos las superficies de papel a temperatura más elevada.

Tales medios tienen sin embargo la desventaja de que están teñidos fuertemente de rojo o bien de marrón rojizo y no son adecuados para pegar bandas de papel o de tejido claras o blancas.

15 Por otra parte era conocido que el principio de la mezcla de suspensión de féculas con resinas resistentes a la humedad también se podía realizar con resinas de úrea-formaldehído. Para ello se disolvía la fécula en agua y a continuación se mezclaba con un producto de condensación de úrea-formaldehído obtenido por condensación ácida, mostrando las soluciones valores pH inferiores a 6. Tales suspensiones de fécula se empleaban, ante todo, para la obtención de masas para aplicar sobre papel resistentes a la humedad. Como adhesivo resultaba menos recomendable, ya que estas mezclas de fécula-resina de úrea de reacción ácida se espesan con relativa rapidez y dificultan una aplicación igualada constante del adhesivo. Además, las flotas de adhesivo son insuficientemente estables, lo que resulta arriesgado en la fabricación de cartón ondulado.

30 Por la patente francesa 1 585 311 se conocen mezclas

que se basan en féculas alcalinamente desdobladas en suspensión acuosa y productos de condensación de úrea-formaldehído. Según las indicaciones en esta patente, estos adhesivos son resistentes a la humedad y se obtienen desdoblado alcalinamente la fécula según un esquema exactamente fijado.

El punto decisivo en el desdoblamiento consiste en que la fécula se ajusta con soluciones de reacción alcalina a unos valores pH entre 8 y 13, se expone, después durante algún tiempo, a una temperatura entre 20 y 70°C y a continuación se interrumpe bruscamente la reacción de desdoblamiento. Esta interrupción se puede realizar, según las indicaciones en esta literatura, agregándole por ejemplo a las suspensiones alumbre, un ácido, bórax, o también simplemente agua de hielo u otros materiales que son capaces de interrumpir la reacción de desdoblamiento. Preferentemente se emplea alumbre o bórax. A estas soluciones de fécula se le agrega entonces una resina de úrea o de melamina-formaldehído que se ha obtenido, en forma en sí conocida, por condensación ácida, de manera que al final se obtienen adhesivos cuyos valores pH se encuentran cerca del punto neutro.

Nosotros hemos descubierto ahora que tales adhesivos no responden aún a las exigencias que se le imponen a las adhesiones resistentes a la humedad si, además de mantener unos valores pH determinados en la zona alcalina, no se presta suficiente atención también a las cantidades de productos de partida úrea y formaldehído para la obtención de la resina de úrea-formaldehído.

Aparte del hecho de que en las mezclas de adhesivo que tienen valores pH inferiores a 10, y por lo tanto las adhesiones obtenidas son considerantemente menos resistentes

al agua, se ha demostrado que, con cantidades demasiado grandes de formaldehído condensado, los adhesivos se espesan demasiado, a no ser que se trabaje con una fécula que se haya desdoblado alcalinamente con muchísima exactitud según las prescripciones de la patente francesa 1 585 311.

El objeto de la invención consistía, por una parte, en el desarrollo de un adhesivo resistente a la humedad, especialmente para superficies de papel y productos obtenidos de ellas, tales como cartón ondulado y, por otra parte, de un adhesivo que ya no descoloree, tampoco después de reposar durante largo tiempo. Otra meta de la invención consistía en hallar un procedimiento sencillo para la obtención de un adhesivo de estos que fuese más rentable en comparación con el procedimiento según el actual estado de la técnica y que, sin embargo, a ser posible conduzca a productos aún mejores.

La meta de la invención se logra, sorprendentemente, con un adhesivo resistente a la humedad, especialmente para pegar papel cartón y objetos formados de ellos, basado en una mezcla de fécula alcalinamente desdoblada, como mínimo un producto de reacción de úrea y formaldehído, mostrando las partes acuosas de la mezcla un valor $\text{pH} \geq 10,5$, que se caracteriza por un contenido - en cada caso referido al peso de la suma de los componentes sólidos - de un 99 a 80 % de fécula alcalinamente desdoblada y un 1 a 20 % de un producto de reacción que se ha obtenido por reacción de una parte molar de urea con 0,5 a 1,6 partes molares de formaldehído.

Análogo a las enseñanzas de la patente francesa, el valor pH final es decir, el valor pH una vez terminada la mezcla, debe ser de $\geq 10,5$. En el sentido de la presente invención han demostrado ser conveniente valores pH entre 10,5 y

13. El ajuste de estos valores se efectúa por lo general después de la mezcla de los componentes o bien al final de las reacciones que conducen a estas mezclas, tal y como se explica más adelante. El mantenimiento de los valores pH es importante ya que el no alcanzar un pH de 10,5 da una resistencia a la humedad insuficiente en los adhesivos y un valor superior a un pH de 13, si bien no es directamente perjudicial, conduce a un engrudamiento creciente y con ello a una más difícil manipulación de los adhesivos.

La esencia de la invención consiste en el mantenimiento de proporciones molares exactas de urea y formaldehído, tal y como se definen más arriba. Según la presente invención se procede aquí haciendo reaccionar por una parte molar de úrea 0,5 a 1,6, preferentemente 0,7 a 1,5 partes molares de formaldehído entre sí y en forma en sí conocida. Esta reacción se puede efectuar realizándola en medio alcalino, y en caso dado, siempre que se emplee más de una parte molar de formaldehído, condensando ulteriormente en medio débilmente ácido.

Estos productos de reacción están contenidos en los adhesivos terminados - referido al peso de la suma de las partes sólidas - en un 1 a 20, preferentemente en un 2,5 a 7,5 %. La segunda parte, la fécula desdoblada alcalinamente, se puede obtener ahora - y en esto consiste una ventaja muy esencial en comparación con las enseñanzas según el actual estado de la técnica - en forma sencillísima mediante tratamiento de la fécula con álcalis tales como NaOH, KOH, Na₂CO₃, K₂CO₃ y otros, en solución acuosa o bien suspensión, realizándose el desdoblamiento de la fécula convenientemente en su totalidad mediante adición suficiente de álcalis. Aquí no es necesario

ningún control, tales como interrupción de la reacción, mantenimiento de las temperaturas bajo las cuales gelifican las soluciones de fécula, tal y como se enseña asimismo en la patente francesa 1 585 311, ni tampoco se necesita prestar atención a las temperaturas de reacción, encontrándose éstas convenientemente entre la temperatura ambiente y el punto de ebullición del agua. Las soluciones o bien suspensiones de féculas, así obtenidas, deberán tener en el adhesivo terminado un contenido en agua de aproximadamente un 70 a 80 %, no teniendo sin embargo influencia alguna contenidos superiores o inferiores, pero debiéndose, sin embargo, teniendo en consideración la manipulabilidad óptima técnica, no separarse demasiado de los porcentajes indicados. En el adhesivo terminado se presentarán las soluciones o bien las suspensiones de fécula en una cantidad que, referido al peso de la suma de las partes sólidas, correspondan a un 99 a 80, preferentemente 97,5 a 92,5 %.

Los adhesivos terminados pueden contener aún, referido al peso de los adhesivos terminados, hasta un 10, preferentemente, un 2,5 a 5 % de resorcina, lo que aumenta más aún la resistencia al mojado y que produce como máximo un ligero decoloreamiento.

La úrea se puede sustituir, antes de la reacción con formaldehído, por hasta un 10 %, referido al peso de la úrea, de otros productos condensables con formaldehído, tales como fenol, tióúrea o diclandiamida, así como melamina, pudiéndose lograr así ciertas mejoras necesarias para fines especiales (mejor resistencia al rasgado, resistencia a la tracción, al alargamiento y a la flexión de los productos adhesivos) lo que, en cada caso, se pueden determinar mediante ensayos de

rutina.

La obtención de los nuevos adhesivos se puede efectuar según varias variantes que todas, a fin de cuentas, conducen a las mezclas de la presente invención.

5 Por ejemplo, la solución o suspensión de fécula desdoblada, de reacción alcalina, arriba mencionada, se puede mezclar en la cantidad definida con la cantidad definida de productos de condensación de úrea-formaldehído de la definición de arriba, que en esta variante ha sido aún condensada ulteriormente, preferentemente en zona ligeramente ácida, y, a 10 continuación, ajustar la mezcla al valor pH según la definición de ≥ 10 . La mezcla misma se efectúa a temperaturas entre 20 y 100°C, preferentemente 30 a 50°C. Pero también se puede agregar el producto de reacción terminado de úrea y 15 formaldehído ya antes, o durante la reacción de desdoblamiento de la fécula con álcalis, pudiéndose emplear tanto los productos de condensación obtenidos por la ulterior condensación ácida como también los productos monómeros obtenidos exclusivamente en zona alcalina de úrea y formaldehído (metilolúreas). 20 Asimismo se puede agregar, sin embargo, úrea sin reaccionar y formaldehído, en las proporciones molares definidas, antes o durante la reacción de desdoblamiento alcalino de las soluciones o bien suspensiones de fécula, efectuándose entonces la reacción de condensación, desdoblamiento de fécula y mezcla en una sola etapa una al lado de la otra. 25

En todas las variantes se ha de ajustar el pH en caso dado a los valores indicados en la presente invención. En las variantes mencionadas en último lugar se pueden seleccionar las mismas temperaturas como son también convenientes para solamente el desdoblamiento de la fécula. 30

Las soluciones o bien suspensiones obtenidas están inmediatamente listas para su uso pero también se pueden almacenar durante largo tiempo sin que por ello varíen sus propiedades adhesivas.

5 El pegado de superficies de papel, por ejemplo, a cartón ondulado, se efectúa en forma en sí conocida sobre cilindros o prensas, aplicándose sobre los papeles a pegar la suspensión o bien la solución, uniendo, y a continuación sometiendo a una breve fase de calentamiento bajo presión. Las temperaturas ascienden aquí a unos 70 a 120°C, preferentemente a 80 - 100°C, el tiempo de residencia a menos de 1 minuto. Las superficies de papel a pegar, aún calientes, se pueden apilar a continuación y después de 2 horas están listas para su uso. Mediante el almacenamiento en caliente en pilas se logra una mejora adicional de la resistencia al mojado de las adhesiones. Sin embargo un almacenamiento a temperatura ambiente puede aportar el mismo efecto si este almacenamiento se efectúa durante un tiempo suficientemente largo.

20 Los papeles pegados, materiales de embalaje, cartones ondulados así obtenidos, así como los productos formados de ellos, son excelentemente resistentes al mojado y se pueden exponer hasta durante largo tiempo las precipitaciones atmosféricas sin que se disuelvan.

25 Lo sorprendente en los nuevos adhesivos es la reducida cantidad de formaldehído condensado que, contrario a las suposiciones tenidas hasta ahora, produce una solidificación al mojado tan buena de los adhesivos. Tampoco era de esperar que hasta con cantidades sub-estoyométricas de formaldehído, es decir, con menos de un mol con relación a 1 átomo

30

mo de hidrógeno reactivo en un grupo NH_2 en la úrea, se pudie-
ran lograr estos resultados. Se era de la opinión de que los
enlaces entre los grupos metilol y las agrupaciones reactivas
de las moléculas de fécula desdobladas era la razón de la re-
sistencia al mojado observada después de la adhesión. El que
con una reducción de los grupos metilólicos reactivos o bien
del formaldehído libre existente aún se pudiera mejorar la
resistencia al mojado representa un efecto técnico considera-
ble y hasta ahora inexplicable. En los ejemplos a continua-
ción se explica la obtención y el empleo de los nuevos adhe-
sivos.

Ejemplo 1

138 partes en peso de agua de 60°C se mezclan con 15
partes en peso de fécula de maíz y 2 partes en peso de sosa
cáustica. Después de agitar durante 10 minutos se agregan
otras 184 partes en peso de agua a temperatura ambiente, 63
partes en peso de fécula de maíz y 5,1 partes en peso de una
resina de úrea-formaldehído pulverulenta con un pH de 8,0, en
forma concida, por condensación ácida de 1 mol de úrea y 1,5
moles de formaldehído y ulterior secado por pulverización.
Después de agitar intensamente durante 30 minutos se efectúa
la adición de 0,7 partes en peso de bórax. El pH de la mez-
cla terminada asciende aproximadamente a 12,0.

Con los adhesivos, así obtenidos, se pegan bandas de
papel a temperatura ambiente. Las adhesiones se exponen a
continuación durante 15 horas a una temperatura de 50°C . Al
comprobar la resistencia al mojado no se pudo apreciar, des-
pués de almacenar los papeles pegados durante 1 hora en agua
a temperatura ambiente, ninguna modificación en las adhesio-
nes. Al separar forzosamente los papeles se observó una rotu-

ra de las fibras.

Al pegar papel trabajando en igual forma, pero empleando sin embargo un adhesivo cuyo pH ascendía solo a 9,0, se apreció ya después de 15 minutos, al almacenar en agua a temperatura ambiente, una separación de los papeles y por lo tanto la anulación de efecto de adhesión. En las adhesiones trabajando de igual forma, pero con un producto de condensación de 2,0 moles de formaldehído y 1 mol de urea, se observó una adhesión mala que tenía su razón en un adhesivo similar a un engrudo espeso que no se podía aplicar en forma unitaria.

Ejemplo 2

24 partes en peso de fécula de maíz se disuelven o bien suspenden en un depósito, provisto de agitador de marcha rápida, bajo adición de 3 partes en peso de sosa cáustica en 210 partes en peso de agua de 60°C. Después de agitar durante 20 minutos se efectúa la adición de 273 partes en peso de agua a temperatura ambiente, 93 partes en peso de fécula de maíz y 10,8 partes en peso de un compuesto de úrea-formaldehído-metilol que se obtuvo por adición de 5,55 partes en peso de úrea y 5,25 partes en peso de una solución acuosa al 40 % de formaldehído. Se obtiene un adhesivo que es muy adecuado para la unión resistente al mojado de papeles. El pH de la mezcla asciende a 12'45.

Los papeles que se pegaron con el adhesivo o bien cola antes descrita, y a continuación se almacenaron durante 4 horas a 70°C no se aprecia con respecto a su adhesión, después de almacenar durante 2 horas en agua a temperatura ambiente, ninguna variación.

Las adhesiones de papel efectuadas bajo las mismas

condiciones con la misma cola como descrito en el ejemplo 2, en las que sin embargo la adición de álcalis se habían dimensionado de manera que el pH de la cola ascendiese a 9,8, ya después de un almacenamiento durante 30 minutos en agua a temperatura ambiente se pudo observar una separación de los papeles, es decir, una disolución de las adhesiones.

Bajo las mismas condiciones se procedió con tetrametilolúrea (4 partes molares de formaldehído por 1 parte molar de úrea). El producto obtenido era un engrudo espeso y por lo tanto inservible.

- 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 10 de agosto de 1.973, bajo el número P 23 40 509.6, 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 OBTENCIÓN DE ADHESIVOS RESISTENTES AL MOJADO; caracterizándose por lo siguiente:

1º.- Procedimiento para la obtención de adhesivos resistentes al mojado, especialmente para el pegado de papel, cartón y objetos formados de ellos, basado en una mezcla de fécula alcalinamente desdoblada, como mínimo un producto de reacción de úrea y formaldehído, y agua, teniendo las partes acuosas de la mezcla un valor pH final de $\geq 10,5$, caracteri-

zado porque una parte molar de úrea se hace reaccionar con 0,5 a 1,6 partes molares de formaldehído y un 1 a 20% en peso de este producto de reacción se pone en contacto con 99 a 80% en peso, en cada caso referido a los sólidos, de una solución o suspensión de fécula a temperaturas entre 20 y 100°C y se ajusta a un pH de =10.

5

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto de reacción de úrea y formaldehído se agrega a la solución o suspensión de la fécula antes o durante el desdoblamiento alcalino de la fécula.

10

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la úrea y el formaldehído se agregan antes o durante el desdoblamiento de la fécula y se hacen reaccionar.

15

4.- Procedimiento para la obtención de adhesivos resistentes al mojado, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 1 JUL 1976

BASF AKTIENGESELLSCHAFT,

GOMEZ ACEBO Y MODEI

D. P. Firmado L. Gómez Acebo y Modéi

