



19 ES	11 21	AUM. 458178	10 A1
22 FECHA DE PRESENTACION			

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 26 20 470.4	8 Mayo 1976	Alemania

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SOLUCIONES DE RESINAS DE UREA-FORMALDEHIDO ENDURECIBLES"

71 SOLICITANTE (S)
Th. Goldschmidt AG.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Goldschmidtstr. 100, 4300 ESSEN (Alemania)

72 INVENTOR (ES)
Dr. Arnold Laqua y Dr. Ulrich Holtschmidt.

73 TITULAR (ES)
"

74 REPRESENTANTE
D. Carlos Fernández Candelas

El presente invento concierne a un procedimiento para la preparación de soluciones de resinas de urea-formaldehído endurecibles, especialmente para la impregnación de bandas continuas de soporte para el recubrimiento de placas de materiales de madera.

Acerca de procedimientos para la preparación de resinas de condensación previa de urea-formaldehído y acerca de las propiedades de las mismas existe una extensa bibliografía, haciéndose mención especialmente a la monografía recopilativa de J. Scheiber "Chemie und Technologie der künstlichen Harze", edición 1943, páginas 333 y siguientes, y a la correspondiente sección en Houben-Weyl, volumen 14/2, páginas 319 y siguientes, edición 1963.

Las resinas de urea-formaldehído del estado conocido de la técnica tienen sin embargo una serie de desventajas. Estas desventajas resultan especialmente del hecho de que las resinas de urea, por encima de un margen de pH de aproximadamente 4, se endurecen con relativa lentitud, pero por debajo de un margen de pH de 4 tienen una tendencia relativamente repentina a un endurecimiento más rápido y por lo tanto más incontrolado. Si como endurecedores latentes se utilizan los compuestos que conducen a una reacción fuertemente ácida, se obtienen, por lo tanto, a causa de un endurecimiento demasiado rápido, con facilidad, productos de endurecimiento que son muy frágiles y que, en el caso de la utilización para el

ennoblecimiento superficial de placas de material de ma-
dera, proporcionan superficies susceptibles de formar
grietas. No obstante, si se utilizan endurecedores que
conducen a una reacción débilmente ácida, tal como por
5 ejemplo la mayor parte de las sales amínicas de ácidos
orgánicos, se deben aceptar tiempos de endurecimiento re-
lativamente largos o temperaturas de endurecimiento ele-
vadas y, a pesar de ello, se obtienen en muchos casos
productos, que además de porciones de policondensación
10 duroplásticas endurecidas, contienen porciones de resi-
nas todavía no endurecidas. Este comportamiento de endu-
recimiento trae consigo una serie de desventajas para la
técnica de utilización. Mientras que, tal como ya se ha
mencionado, las resinas endurecidas con endurecedores la-
15 tentes con efecto fuertemente ácido tienden a fragilizar-
se y como consecuencia del endurecimiento rápido en el
ennoblecimiento de placas de materiales de madera a tem-
peraturas de transformación por encima de 120°C no se ob-
tiene ninguna superficie correcta, las resinas endureci-
20 das con sales amínicas de ácidos carboxílicos tienen una
estabilidad relativamente escasa frente al agua y a la
temperatura, ya que es relativamente grande la porción
de resina no endurecida totalmente. El intento de mejo-
rar las propiedades duroplásticas de las resinas de urea-
25 formaldehído por temperaturas de endurecimiento más ele-
vadas, fracasa debido a la descomposición de las resinas
de urea-formaldehído, que tiende a manifestarse claramen-

te a temperaturas a partir de 130°C. La característica de endurecimiento arriba descrita de las resinas de urea-formaldehído perturba especialmente en el caso de la utilización de estas resinas para el ennoblecimiento superficial en las denominadas prensas de ritmo corto, en las cuales la resina de urea-formaldehído puede ser sometida durante corto tiempo a temperaturas hasta de 150°C. Los tiempos de endurecimiento previamente establecidos son demasiado cortos para transformar las resinas totalmente al estado duroplástico. En caso contrario, las temperaturas de compresión son ya tan altas que se hace apreciable de modo perturbador la inestabilidad térmica de las resinas de urea-formaldehído.

El invento se basa en la misión de obtener una resina de urea cuya característica de endurecimiento sea tal que pueda ser transformada de modo controlado, en los tiempos previamente establecidos por la técnica de utilización, de manera cuantitativa, en el estado duroplástico. En tal caso las propiedades de fluidez de la resina hasta el endurecimiento deben ser tales que resulten recubrimientos superficiales exentos de defectos. Además de ello, las resinas utilizadas deben tener una mejorada estabilidad frente a las temperaturas y una mejorada estabilidad frente al agua así como una suficiente estabilidad frente a las grietas sin que se perjudiquen sus propiedades para impregnación, es decir humedecimiento y penetración de las fibras celulósicas del ma-

terial de soporte.

Objeto de la solicitud de patente alemana P 24 48 472.8 (memoria de patente belga 834.032) es un procedimiento para la preparación de soluciones de resinas de urea-formaldehído, caracterizado porque una solución acuosa de

5

a) urea y formaldehído se hace reaccionar en una proporción molar de 1:1,5 hasta 2,5 en presencia de 0,2 a 1,0 milimoles de un ácido aminosulfónico y 20 a 100 milimoles de amoníaco (siempre referido a 1 mol de urea) a temperaturas de 70 a 95°C durante 10 a 30 minutos, hasta que la solución al 50% tenga a 20°C una viscosidad de 55 a 65 cP;

10

15

b) luego se añaden 0,8 a 10 milimoles de un ácido aminosulfónico, se mantiene con amoníaco un valor de pH de 4,0 a 4,5 durante un tiempo de reacción de 10 a 25 minutos a 70 hasta 95°C, hasta que la solución al 50% tenga a 20°C una viscosidad de 80 a 110 cP, y finalmente a este producto de reacción

20

c) se añaden 40 a 200 milimoles de amoníaco así como 0,1 a 0,3 moles de urea y la mezcla de reacción se hace reaccionar a una temperatura de 70 a 95°C durante 15 a 45 minutos, hasta que la solución al 50% tenga a 20°C una viscosidad de 85 a 125 cP.

25

El invento se basa en este estado de la técnica. En efecto, se comprobó que, especialmente en el caso de grandes cargas, la reacción de la etapa a) es muy di-

fácil de gobernar a causa del carácter exotérmico del procedimiento, especialmente cuando, por ejemplo por razón de los aparatos, no es posible sin problemas una evacuación eficaz del calor. Además se encontró que en la

5 etapa b) plantea dificultades el mantenimiento del valor de pH de 4,0 a 4,5 ya que el valor del pH tiende a disminuir, lo cual exige una adición constantemente controlada de amoníaco. No obstante, esto perjudica la sencillez del procedimiento antes mencionado.

10 El invento se basa en la misión de desensibilizar la reacción de la etapa a) y, en lo posible, mantener en la etapa b) el valor de pH que ya ha sido establecido.

Sorprendentemente, esto se logra reemplazando

15 en la etapa a) 0,01 a 0,05 moles de la urea por cantidades equimolares de melamina.

Ciertamente, es sabido en la preparación de resinas de aminoplasto, utilizar mezclas de formadores de resinas de aminoplasto y especialmente es sabido condensar mezclas de urea y melamina con formaldehído. En tal

20 caso la misión establecida, cuando se parte de resinas de melamina, es preparar a las mismas a precio más barato por reemplazamiento parcial de la melamina por urea, o, cuando se parte de urea, mejorar mediante melamina

25 las propiedades de técnica de utilización de las resinas de urea. Esto es habitual para el técnico en la materia, ya que resinas de melamina o resinas de urea ricas en

melamina tienen mejores propiedades para el uso, especialmente una mejor estabilidad frente al agua y a la temperatura. Para lograr estas propiedades, es necesario, no obstante, que se reemplacen por lo menos 0,3 moles de la urea por melamina, siendo convenientes en general contenidos todavía más elevados de melamina para influir sobre las propiedades para el uso.

A diferencia de este estado conocido de la técnica, en el procedimiento según el invento se reemplazan por melamina sólo 0,01 a 0,05 moles de la urea. Estas cantidades no producen ninguna modificación de las propiedades para el uso de las resinas endurecidas. No obstante, de modo sorprendente, estas pequeñas cantidades de melamina producen una desensibilización de la reactividad de la 1ª etapa del procedimiento de tres etapas y un mantenimiento en valor constante del pH de la 2ª etapa. Tal influencia sobre el transcurso de la reacción no era, sin embargo, previsible y constituye un progreso esencial frente al procedimiento del estado conocido de la técnica, ya que ahora la 1ª etapa del procedimiento de tres etapas permanece controlable y gobernable incluso en el caso de grandes cargas y en la 2ª etapa se hace innecesario un control constante del valor del pH durante la síntesis de resina.

Permanecen inalteradas las ventajosas propiedades para el uso de la resina preparada según el procedimiento arriba mencionado del estado de la técnica.

El procedimiento de acuerdo con el invento se explicará con mayor detalle con ayuda de los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1 (ejemplo comparativo)

5 En un mecanismo agitador de 3.000 litros, provisto con un refrigerante de reflujo y en cada caso con un dispositivo de medición, para la medición continua de la temperatura así como del valor del pH, se disponen previamente 1.136 kg de una solución al 37% de formalina
10 y 2 kg de una solución al 20% de ácido amidosulfónico. Después de añadir adicionalmente 16 kg de una solución acuosa al 25% de amoníaco y 420 kg de urea, estableciéndose en la mezcla de reacción a 20°C un valor de pH de 8, la carga es calentada, con buena agitación, a 90°C. Una
15 intensa reacción exotérmica que se establece, a pesar de una refrigeración intensa que se inicia inmediatamente, calienta a la carga de reacción en el espacio de pocos minutos hasta una intensa ebullición. Después de un tiempo de reacción relativamente corto, de 10 minutos, el va-
20 lor del pH de la mezcla de reacción, medido a 90°C, ha disminuido a 5,6, y la viscosidad ha alcanzado un valor de 60 cP. La reacción fuertemente exotérmica dificulta mucho el control de la reacción. Luego, la carga de reacción es mezclada con 6 kg de una solución acuosa al 20%
25 de ácido amidosulfónico, estableciéndose en la mezcla la reacción a 90°C un valor de pH de 3,8. Por adición de 6 kg. de una solución acuosa al 25% de amoníaco, es au-

mentado el valor del pH a 4,4, medido a 90°C. Durante el tiempo de reacción (20 minutos), ahora necesario, en el margen de pH ácido, el mantenimiento del valor del pH de 4,4 precisa de una adición constante de solución acuosa al 25% de amoníaco. Si se omite la corrección del valor del pH, éste desciende a valores menores de 3,5 y da lugar a una reacción de condensación fuertemente exotérmica, que hace inútil a la carga de reacción para la finalidad de utilización como "resina de impregnación".

Después de un tiempo de reacción de 20 minutos a pH 4,4 la viscosidad de la mezcla de reacción, medida a 20°C, aumenta a 90 cP. Para continuar la reacción, la carga de reacción es mezclada con 60 kg de urea así como con 50 kg de una solución acuosa al 25% de amoníaco, resultando en la mezcla de reacción un valor de pH de 6,5, medido a 85°C. La temperatura es aumentada nuevamente a 90°C y la carga es llevada a reaccionar a esta temperatura durante 20 minutos más. La resina de urea-formaldehído débilmente turbia y lechosa, enfriada a 20°C, tiene un valor de pH de 7,2 y una viscosidad de 95 cP.

Ejemplo 2.

En un sistema de aparatos análogo al del Ejemplo 1 se disponen previamente 1.136 kg de una solución al 37% de formalina y 2 kg de una solución al 20% de ácido amidosulfónico. Después de añadir adicionalmente 16 kg de una solución acuosa al 25% de amoníaco, 400 kg de urea y 20 kg de melamina, se establece en la mezcla de reac-

ción un valor del pH de 8,0 (medido a 20°C). La carga es calentada a 90°C con buena agitación. En comparación con el Ejemplo 1, apenas se hace apreciable en esta carga una reacción exotérmica. Dentro de los primeros 10 minutos de tiempo de reacción después de llegar a 90°C, la temperatura sube lentamente a 92°C sin enfriar la carga. Después de 10 minutos adicionales de reacción a 90-92°C el valor del pH del medio de reacción, medido a 90°C, ha descendido a 5,8, y la viscosidad ha alcanzado un valor de 57 cP. Análogamente al Ejemplo 1, la carga de reacción es mezclada con 6 kg de una solución acuosa al 20% de ácido amidosulfónico (valor de pH a 90°C 3,7) y 6 kg de una solución acuosa al 25% de amoníaco. El valor del pH de la carga se encuentra ahora en 4,5 (medido a 90°C) y permanece casi constante durante 20 minutos de tiempo de reacción en las condiciones previamente establecidas. En comparación con el Ejemplo 1 no se necesita ninguna corrección del valor del pH durante esta condensación intermedia ácida. Después del tiempo de reacción de 20 minutos la carga tiene un valor de pH de 4,3 y una viscosidad de 95 cP (20°C).

Análogamente al Ejemplo 1, se lleva a término la síntesis de resina. Resulta una resina de urea-formaldehído débilmente turbia y lechosa con un vapor de pH de 7,3 y una viscosidad de 90 cP, siempre medido a 20°C.

Ejemplo 3.

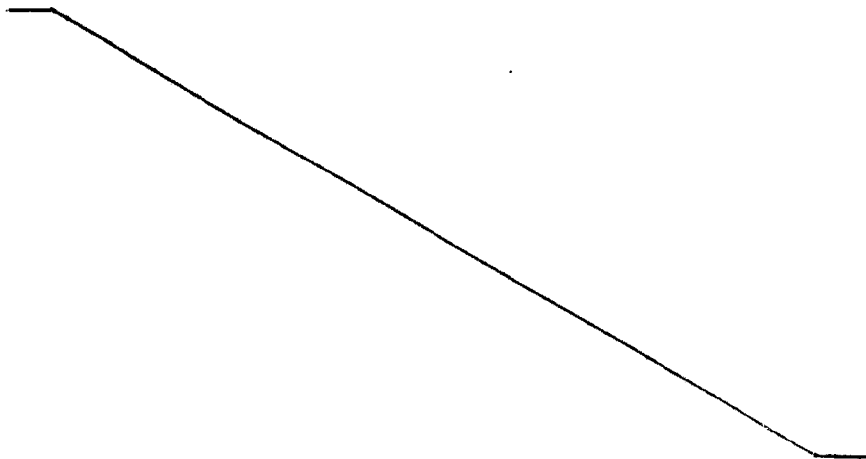
Análogamente al Ejemplo 2, mediante la utiliza-

ción de 410 kg de urea en lugar de 400 kg, y de 10 kg de melamina en lugar de 20 kg en la síntesis de tres etapas descritas, se prepara una resina de urea.

Tampoco en el caso de utilizarse sólo 10 kg de melamina en la síntesis de resina, influye perturbadoramente la reacción exotérmica en la primera etapa de síntesis. Mediante la reacción exotérmica se aumenta la temperatura de 90°C a 93°C y la carga puede ser mantenida bien bajo control.

Además la utilización de los 10 kg de melamina en la segunda etapa de síntesis produce una estabilización del valor del pH ajustado (4,5 a 90°C) durante el tiempo de reacción de 20 minutos. El valor del pH, medido a 90°C, disminuye durante este tiempo de reacción sin corrección del valor del pH a 4,2.

Análogamente al Ejemplo 1 se lleva a término la síntesis de resina. Se obtiene una resina de urea débilmente turbia y lechosa, con un valor de pH de 7,5 y una viscosidad de 100 cP, siempre medido a 20°C.



- REIVINDICACIONES -

1. Procedimiento para la preparación de soluciones de resinas de urea-formaldehído endurecibles, especialmente para la impregnación y recubrimiento de bandas continuas de soporte, para el ennoblecimiento superficial de placas de material de madera, caracterizado porque una solución acuosa de a) urea y formaldehído se hace reaccionar en una proporción molar de 1:1,5 a 2,5 en presencia de 0,2 a 1,0 moles de un ácido aminosulfónico y 20 a 100 milimoles de amoníaco (siempre referido a 1 mol de urea) a temperaturas de 70 a 95°C durante 10 a 30 minutos, hasta que la solución al 50% tenga a 20°C una viscosidad de 55 a 65 cP.; b) luego se añaden 0,8 a 10 milimoles de un ácido aminosulfónico, se mantiene con amoníaco un valor de pH de 4,0 a 4,5 durante un tiempo de reacción durante 10 a 25 minutos a 70 hasta 95°C, hasta que la solución al 50% tenga a 20°C una viscosidad de 80 a 110 cP y, finalmente, a este producto de reacción c) se añaden 40 a 200 milimoles de amoníaco así como 0,1 a 0,3 moles de urea, y la mezcla de reacción se hace reaccionar a una temperatura de 70 a 95°C durante 15 a 45 minutos, hasta que la solución al 50% tenga a 20°C una viscosidad de 85 a 125 cP, caracterizado porque en la etapa a) se reemplazan 0,01 a 0,05 moles de la urea por cantidades equimolares de melamina.

25 2. PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SOLUCIONES DE



RESINAS DE UREA-FORMALDEHIDO ENDURECIBLES.

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 ABR, 1977

CARLOS FERNANDEZ SUAREZ
P. P.

