

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figura en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

19	ES	11	NUMERO	10	A1
			467341		
		22	FECHA DE PRESENTACION		

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		P 27 15 020.5	4 de abril 1977		República Federal Alemana

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	52	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
----	---------------------	----	-----------------------------	----	-----------------------------------

24	TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SOLUCIONES ACUOSAS DE RESINA DE MELAMINA	

71	SOLICITANTE (S)
CASSELLA FARBERWERKE MAINKUR AKTIENGESELLSCHAFT	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
Hanauer Landstrasse 526, 6000 Frankfurt a.m. República Federal Alemana	

72	INVENTOR (ES)
Karlfried KELLER., Dieter TICHY.	

73	TITULAR (ES)
----	--------------

74	REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO Y POMBO.	

Las soluciones acuosas de resinas de melamina ya se conocen desde hace tiempo. Son adecuadas, por ejemplo, para la impregnación de vellones de papel, fibras textiles o de vidrio, así como aglutinantes para materiales de madera. Después de endurecer muestran las resinas unas propiedades industriales muy deseables, tales como resistencia al agua, dureza e incoloridad. También es muy apreciada la elaborabilidad sin peligro y no contaminante del medio ambiente de las soluciones acuosas de las resinas.

Las soluciones de resina de melamina acuosas conocidas se obtienen por condensación de melamina con soluciones acuosas de formaldehído en la zona pH alcalina, en caso dado bajo adición de alcoholés u otros aditivos. Una condensación en solución ácida se consideraba hasta ahora - contrario por ejemplo a la condensación de resinas de úrea - como industrialmente irrealizable ya que la condensación en solución ácida se desarrolla en forma incontrolablemente rápida (véase a este respecto, por ejemplo, Vale, Aminoplastics, página 65, Cleaver Hume, Londres 1950; Blais, Amino Resins, página 20, Reinhold Publ. Corp., NY, 1959; Bachmann, Aminoplaste, página 75, VEB Dt. Verlag für Grundstoffind., Leipzig, 1967).

También se ha propuesto preparar las resinas de melamina-formaldehído sin la adición de sustancias de efecto alcalino, mostrando las resinas sin embargo, por las propiedades básicas de la melamina, unos valores pH entre 7 y 8 (Sol. de patente alemana P 26 04 195.2).

Es asimismo conocido (véase Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo XIV,2 (1963), pág. 366) que se pueden obtener resinas de melamina duraderas por condensación de melamina con formaldehído acuoso en presencia de grandes cantidades de ácido, pero esta clase de condensación representa un caso excepcional que no se ha podido aplicar en la industria. Las resinas así obtenidas presentan debido al elevado contenido de ácido, considerables desventajas en la

resistencia al agua de los productos terminados de endurecer, por lo que no pueden sustituir a las resinas de melamina obtenidas por la vía tradicional.

5 También se conoce (patente US 2 529 856) la obtención de productos de eterización de bajo peso molecular de metilolmelaminas con metanol en presencia de reducidas cantidades de ácido. Las metoximetilmelaminas ilimitadamente diluibles con agua, que aquí se obtienen, son sin embargo unos productos monómeros con solo proporciones reducidas de resinas de condensación. Su grado de eterización es elevado, 10 lo que se produce por el empleo de grandes cantidades de alcohol. Tales productos son sin embargo muy inferiores a las resinas de melaminformaldehído sin eterar o ligeramente eteradas, precondensadas con respecto a la velocidad de endurecimiento debido a su reducida reactividad y bajo grado de pre-condensación. Las cantidades de alcohol grandes empleadas para la obtención y que se han de retirar de nuevo, como 15 mínimo parcialmente de los productos finales, aportan además desventajas económicas.

Se ha descubierto ahora que es posible obtener soluciones acuosas de resinas de melamina en forma ventajosa y exactamente reproducible por condensación de melamina y formaldehído en zona pH débilmente ácida. La invención se refiere, por lo tanto, a un procedimiento para la obtención de soluciones acuosas de resina de melamina. 20

El procedimiento de la presente invención se caracteriza porque melamina se hace reaccionar con 1,5 - 8 moles de formaldehído acuoso por mol de melamina primeramente en solución alcalina a temperaturas de 60 - 120°C hasta la formación de compuestos metilólicos, y 25 a continuación se condensa a temperaturas de 25 - 65°C y valores pH de 4 - 6,8 como mínimo hasta que una muestra, al gotear a agua o solución saturada de sal común a 20°C, dé un enturbiamiento y la condensación se interrumpe poniendo alcalino. 30

Como producto de partida para el procedimiento de la presente invención se emplean además de melamina, las soluciones acuosas de formaldehído comerciales de un 30 - 45 % de contenido, con o sin contenido en metanol. Tampoco es crítico el contenido en ácido fórmico de las soluciones de formaldehído.

En el procedimiento de la presente invención se pueden sustituir hasta un 50 % en peso de la melamina por úrea. Se obtienen entonces soluciones de condensados mixtos verdaderos.

En el caso de que una parte de la melamina se sustituya por úrea se efectúa la adición de la úrea ventajosamente antes de calentar el preparado. En casos especiales se puede realizar la adición de la úrea, sin embargo, también después de haber acidificado el preparado.

En el procedimiento de la presente invención se pueden agregar también por mol de melamina hasta 4 moles de un alcohol como mínimo parcialmente soluble en agua. El alcohol, como mínimo parcialmente soluble en agua, puede ser mono- o polivalente. Los alcoholes polivalentes pueden estar también parcialmente eterados, preferentemente con un alcohol inferior, especialmente etanol. Los alcoholes, o bien sus éteres parciales no poseen normalmente más de 8 átomos de carbono y tienen una solubilidad en agua de como mínimo aproximadamente un 2 % en peso. En lugar de un solo alcohol, o bien de un solo éter parcial, se puede emplear también una mezcla de varios alcoholes adecuados y/o de varios éteres parciales adecuados. Alcoholes monovalentes alifáticos adecuados son, por ejemplo, metanol, etanol, iso- y n-propanol, n-butanol, iso-butanol, terc.butanol, alcohol amílico. Alcoholes alifáticos polivalentes adecuados son, por ejemplo, etilenglicol, propandiol-1,2, propandiol-1,3, butandiol-1,2, butandiol-1,4, dietilenglicol, trietilenglicol, glicerina, hexitas, tales como por ejemplo, sorbita y azúcar. Los éteres parciales adecuados se pueden obtener

por ejemplo, por adición de óxido etilénico o propilénico a alcoholes mono- o polivalentes.

Eteres parciales adecuados son, por ejemplo:

etilenglicolmonoetiléter,
5 etilenglicolmonometiléter,
etilenglicolmono-n-propiléter
propilenglicolmonoetiléter,
propilenglicolmonometiléter,
propilenglicolmono-n-propiléter,
10 dietilenglicolmonoetiléter,
dietilenglicolmonometiléter,
trietilenglicolmonoetiléter.

Los alcoholes, o bien los éteres parciales, o la mezcla de estos componentes, se agregan al preparado normalmente antes del calentamiento, a más tardar, sin embargo, después de acidificar el pre-
15 parado. Han demostrado ser especialmente ventajosos los aditivos de metanol y/o alquiléteres parciales del di- o trietilenglicol. Siempre que estos agentes de modificación sean fácilmente volátiles se pueden separar las partes del agente de modificación no reaccionadas, en ca-
20 so dado por destilación en vacío una vez terminada la condensación.

Además, en la preparación de las soluciones acuosas de resina de melamina se pueden agregar otros aditivos conocidos para la modificación de las resinas de melamina. Tales agentes modificadores pueden ser, por ejemplo: sulfonamidas aromáticas, tal como tolueno-
25 sulfonamida en forma de la mezcla de isómeros industrial, lactamas, tal como, por ejemplo, ϵ -aminocaprolactama, carboxilamidas, tal como por ejemplo, benzamida, y sulfamatos, tal como por ejemplo, sulfamato sódico.

A las soluciones acuosas de resinas de melamina obtenidas
30 según el procedimiento de la presente invención se les pueden agregar

para mejorar la solubilidad en agua, además, también sales del ácido amidosulfónico y del ácido sulfuroso, dándose preferencia a las sales sódicas.

5 En agentes modificadores y medios para mejorar la solubilidad en agua se pueden agregar hasta un 12 % en peso, referido a la resina sólida.

En el procedimiento de la presente invención se efectúa la reacción de los componentes primeramente en solución alcalina. El ajuste de la reacción alcalina se realiza mediante adición de alcalis, 10 tales como por ejemplo, hidróxidos o carbonatos alcalinos. Normalmente se ajustará la reacción alcalina mediante adición de lejía sódica. En la solución alcalina se hacen reaccionar los componentes de reacción a temperaturas de 60 - 120°C hasta la formación del compuesto metilólico. Esto significa en la práctica que primeramente se calienta 15 hasta que la melamina y la úrea en caso dado agregada, se hayan disuelto claramente. Después se acidifica el preparado de reacción a valores pH entre 4 y 6,8, para lo cual se emplearan ácidos minerales, carboxílicos o sulfónicos, tales como, por ejemplo, ácido sulfúrico, clorhídrico, nítrico, fosfórico, fórmico, acético, glicólico, benceno- 20 sulfónico. Las cantidades de ácido necesarias para ajustar el valor pH ácido son reducidas y ascienden a menos de un 5 % en peso, referido al peso de la resina. Las cantidades de ácido agregadas además no son de por sí críticas, ya que por la presencia de la melamina ligeramente básica se presente un efecto amortiguador o de tampón.

25 A un pH de 4 - 6,8 se condensa entonces a temperaturas de 25 - 65°C como mínimo hasta que una muestra, al gotearla a agua o solución saturada de sal común a 20°C, dé un enturbiamiento. Si en esta determinación del punto final de la condensación se presenta un enturbiamiento ó formación de velos, se puede interrumpir inmediatamente la 30 condensación poniendo el preparado alcalino, por ejemplo, mediante adi-

ción de lejía sódica. Puede tener sin embargo ventajas para la estabilidad de la solución de resina así como para su reactividad si la condensación se continúa mas allá de este punto. Sin embargo se debiera condensar como máximo hasta que una muestra de resina a 20°C se mantenga aún como mínimo diluible con el mismo volumen de agua sin mostrar enturbiamiento.

La velocidad de condensación depende, además del valor pH y de la temperatura, también de la proporción molar de los productos de partida y de la clase y cantidad de los aditivos. Una dilución con agua produce una ralentización de la condensación.

El tiempo de reacción deseado se determina por lo tanto preferentemente mediante ensayos previos en los cuales el valor pH se varia entre 4 y 6,8 y la temperatura de condensación entre 25 y 65°C. De esta manera se pueden ajustar tiempos de condensación desde pocos minutos hasta algunas horas, por lo que también se pueden emplear procedimientos de condensación contínuos.

Las resinas obtenidas según el procedimiento de la presente invención son adecuadas para todos los terrenos de aplicación en los cuales hasta ahora ya se empleaban resinas de melamina acuosas reactivas, tal como, por ejemplo, para recubrir y laminar materiales prensados en capas y placas de madera, como aglutinantes para vellones y virutas de madera, como agentes auxiliares para mejorar la resistencia a la humedad del papel y para el apresto de textiles.

Las resinas obtenidas según el procedimiento de la presente invención han demostrado ser especialmente adecuadas como aglutinantes para placas de virutas de madera resistentes a la inflamación y para vellones de vidrio resistentes a la inflamación.

El procedimiento de la presente invención muestra distintas ventajas en comparación con los conocidos procedimientos para la obtención de resinas de melamina:

En comparación con la condensación alcalina usual se pueden acortar en el procedimiento de la presente invención los tiempos de condensación hasta el momento final deseado mediante la correspondiente selección de la temperatura y valor pH en la condensación ácida y en forma en forma prácticamente arbitraria, acortando el tiempo de reacción las temperaturas mas altas y los valores pH mas bajos. Además, el momento final de la condensación se puede ajustar en forma esencialmente mas exacta mediante interrupción de la condensación poniendo alcalino a temperaturas de como máximo 65°C, mientras en la condensación alcalina de hasta ahora de las resinas de melamina el ajuste del momento final se habia de efectuar mediante un enfriamiento lento y de difícil reproducibilidad de temperaturas superiores a 80°C que se necesitan para la condensación alcalina de las resinas de melamina en tiempos económicamente justificables.

Otra importante ventaja del procedimiento de la presente invención consiste en que hasta un 50 % en peso de la melamina empleada se puede sustituir por úrea y aquí se forman condensados mixtos auténticos, lo que no es posible en la condensación en solución alcalina, ya que la úrea con formaldehído en solución alcalina prácticamente no suministra condensados en los tiempos y temperaturas necesarios para las resinas de melamina (por ejemplo, 2 - 6 horas a 80 - 100°C).

Una ventaja esencial del procedimiento de la presente invención consiste además en que los aditivos de alcoholes como mínimo parcialmente solubles en agua, o bien de los éteres parciales mencionados a la condensación ácida conducen a una eterización parcial de la resina de melamina, lo que puede mejorar considerablemente sus propiedades, por ejemplo, con respecto a elasticidad, brillo y estabilidad. La adición de tales alcoholes o bien éteres en la conocida condensación alcalina en solución acuosa conduce por el contrario solo a una eterización muy reducida, con lo que practicamente no se puede al-

canzar ninguna modificación de las propiedades de la resina de melamina.

Ejemplo 1

(Proporción molar 1 melamina : 1,5 úrea : 3,5 CH₂O : 1 MeOH + 0,1 ETG)

5 En un recipiente provisto de agitador, de vidrio o de acero inoxidable se calientan 2695 g de solución acuosa al 39 % de formaldehido, 5 cc de NaOH 10-n, 320 g de metanol, 160 g de etiltriglicol (= trietilenglicolmonoetiléter), 900 g de úrea y 1260 g de melamina conjuntamente bajo agitación a 80°C (pH = 10,2) hasta que la melamina, 10 después de unos 20 minutos se haya disuelto claraente. Se enfría entonces a 50°C, se agregan 15 cc de un ácido sulfúrico al 50 % y se sigue enfriando a 30°. El pH se encuentra en 6,5. A 30°C se sigue condensando hasta que una muestra, al gotear en una solución saturada de sal común de 20°C dé un enturbiamiento, lo sucede después de aproximadamente dos horas a partir de la adición del ácido. Con unos 20 cc de 15 NaOH 10-n se ajusta entonces el preparado inmediatamente a un pH de 9,0 con lo que se para la condensación. La solución de resina obtenida, con un contenido en resina de un 57 %, es especialmente adecuada como aglutinante para placas de virutas de madera y piezas conformadas de virutas de madera. 20

Ejemplo 2

(Proporción molar 1 melamina : 1 úrea : 4 CH₂O : 2,5 MeOH)

25 En un recipiente provisto de agitador, de vidrio o de acero inoxidable se calientan 1232 g de solución acuosa al 39 % de formaldehido, 4 cc de NaOH 10-n, 320 g de metanol, 240 g de úrea y 504 g de melamina conjuntamente bajo agitación a 75°C (pH = 10,5) hasta que después de unos 10 minutos la melamina se haya disuelto. Se enfría entonces a 50°C e inmediatamente se agregan 8 cc de un ácido glicólico

al 53 %, con lo que el pH retrocede a 6,5. El preparado se enfría a 40°C y a esta temperatura se condensa durante unos 40 minutos hasta que una muestra al gotear en agua de 20°C dé justamente un enturbiamiento. Se agregan inmediatamente 5 cc de NaOH 10-n con lo que el pH sube a 9,0 y la condensación se interrumpe. La solución de resina al 52 % es adecuada para las mismas finalidades como la resina obtenida según el ejemplo 1. En caso de desearse un mayor contenido en resina se pueden separar aun 300 g por destilación en vacío, con lo que se forma una resina al 59 %.

Ejemplo 3

(Proporción molar 1 melamina : 4,5 CH₂O : 1 MeOH : 0,75 sulfamato)

En un recipiente provisto de agitador, de vidrio o de acero inoxidable, se calientan 693 g de solución acuosa al 39 % de formaldehído, 2 cc de NaOH 10-n, 450 g de una solución al 40 % de Na-sulfamato, 64 g de metanol y 252 g de melamina conjuntamente bajo agitación a 80°C (pH = 10,4) y se mantiene durante 2 horas a esta temperatura, después se enfría a 50°C y se agregan 7 cc de ácido sulfúrico al 50 %, con lo que el pH cae a 5,8. Se sigue condensando entonces durante 2 horas a 50°C, se agregan 200 cc de agua y se sigue condensando a 50°C hasta que una muestra, al mezclar con 2 veces su cantidad en volumen de solución saturada de sal común a 20°C dé justamente un enturbiamiento. La diluibilidad con agua es ilimitada a 20°C. Con unos 18 cc de NaOH 10-n se ajusta inmediatamente un pH de 10 - 11 y la condensación se interrumpe. La solución de resina aproximadamente al 40% obtenida después de enfriar es especialmente adecuada para el apresto contra el mojado del papel.

Ejemplo 4

(Proporción molar 1 melamina : 1,7 CH₂O : 0,3 MeOH : 0,1 diglicol)

En un recipiente provista de agitador, de vidrio ó de acero inoxidable, se calientan 524 g de solución acuosa al 39 % de formaldehido, 5 cc de NaOH 2-n, 42 g de metanol, 57 g de dietilenglicol, 200 cc de agua y 504 g de melamina durante 90 minutos a 90°C (pH 10), se enfría a 50°, se agregan 4 cc de un ácido sulfúrico al 50 % y se condensa durante unos 40 minutos a 50°C hasta que una muestra, al mezclar con 1,5 veces su cantidad en volumen de agua a 20°C dé justamente un enturbiamiento. Se ajusta entonces inmediatamente con unos 6 cc de NaOH 10-n a un pH de 9 - 10 y se enfría. Se obtiene una solución de resina al 58 % que es especialmente adecuada como resina de impregnación para bandas de papel que se han de emplear para el recubrimiento de placas de virutas de madera.

Ejemplo 5

Se procede como se ha descrito en el ejemplo 4, pero no se emplea ningún metanol ni ningún dietilenglicol. La solución de resina obtenida tiene una duración algo menor, pero por lo demás es totalmente adecuada para las finalidades de aplicación mencionadas en el ejemplo 4.

Los porcentajes de contenido indicados en los ejemplos anteriores representan indicaciones en % en peso.

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.

Reivindicaciones

5 1.- Procedimiento para la obtención de soluciones acuosas de resina de melamina, caracterizado porque melamina se hace reaccionar con 1,5 - 8 moles de formaldehído acuoso por mol de melamina primeramente en solución alcalina a temperaturas de 60 - 120°C hasta la formación de compuestos metilólicos y a continuación se condensa a temperaturas de 25 - 65°C y valores pH de 4 - 6,8 como mínimo hasta que una muestra, al gotear a agua o solución saturada de sal común a 20°C dé un enturbiamiento y la condensación se interrumpe poniendo
10 alcalino.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque hasta un 50 % en peso de la melamina se sustituye por úrea.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque a la solución, a mas tardar después de ponerla ácida, se le agregan hasta 4 moles por mol de melamina de uno o varios alcoholes, como mínimo parcialmente solubles en agua, ó sus éteres parciales con un máximo de 8 átomos de carbono.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el alcohol agregado es metanol.

20 5.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el alcohol agregado es un alquiléter del di- ó trietilenglicol.

6.- Procedimiento para la obtención de soluciones acuosas

de resina de melamina, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

La presente memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid,

27 de Mayo, 1978

CASSELLA FARBERWERKE MAINKUR

AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO
p. p. Firmador J. Suarez Diaz

