

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

6 NOV. 1978

ES

11

21

22

NUMERO

468631

A1

FECHA DE PRESENTACION

7 ABR. 1978

Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES:		
61 NUMERO P 27 16 006.1	62 FECHA 9 de abril de 1.977	63 PAIS Alemania.
64 FECHA DE PUBLICIDAD	65 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G	66 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
67 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE METILOLMELAMINAS.		
68 SOLICITANTE (S) CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Hanauer Landstrasse 526, 6000 Frankfurt a.M.- Fechenheim, República Federal Alemana.		
69 INVENTOR (ES) Dr. Hans Hönel, Dr. Karlfried Keller, Dr. Walter Michel, Dr. Manfred Schön.		
70 TITULAR (ES)		
71 REPRESENTANTE GOMEZ ACEBO.		

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de metilolmelaminas etaradas con metilo, ampliamente monómeras, que por mol de melamina contienen más de 5 moles de formaldehído y más de 4 moles de grupos metilol etarados con metilo y con un contenido en sólidos de como mínimo un 95% a 25°C poseen una viscosidad inferior a 10 Pa.s.

Tales resinas de melamina se emplean, por ejemplo, como resinas de laca altamente sólida para la fabricación de lacas. Debido a su reducida viscosidad con, simultáneamente, contenidos en sólidos relativamente altos, las lacas bajo las condiciones de elaboración solo necesitan contener pocos disolventes volátiles. De esta manera, en la elaboración, por ejemplo, al cocchar lacas de coccharación pulverizadas, se liberan solo pocas cantidades de disolventes orgánicos volátiles, lo que es muy deseable con respecto a la protección del medio ambiente.

Según la patente británica 1.030.268 se pueden obtener tales resinas de melamina por metilolización de melamina con más de 10 moles de paraformaldehído por mol de melamina en solución metanólica en presencia de un catalizador básico así como eterización a continuación con metanol en exceso en presencia de un ácido inorgánico fuerte. Como por mol de melamina se enlazan como máximo 6 moles de formaldehído se presenta por el formaldehído presente en exceso bien una fuerte solicitud en las aguas residuales y en los gases de salida o el formaldehído existente en exceso se ha de elaborar bajo costes adicionales. Si en lugar de los 10 moles de paraformaldehído mencionados en el ejemplo 1 de la patente arriba señalada se utilizan 7 moles de paraformaldehído por mol de melamina se obtienen productos que debido a un mayor grado de

condensación y aún menor grado de eterización tienen alta viscosidad y que con un contenido en sólidos de un 95% poseen una viscosidad superior a 1500 Pa.s. Además, las resinas de melamina, así obtenidas, tienen una durabilidad más reducida, así como una menor compatibilidad con componentes hidrófobos y, por lo tanto, son poco adecuadas como así llamadas resinas de laca altamente sólidas.

En la patente US 2.918.452 se describe un procedimiento para la obtención de resinas de melamina etaradas con metilo, ampliamente monómeras, según la cual la metilolización con , por ejemplo, 7 moles de paraformaldehído por mol de melamina en presencia de xileno y la eterización ácida a continuación con metanol en exceso es posible bien en presencia o después de retirar el xileno. Como desventaja de este procedimiento son de mencionar, además del empleo de paraformaldehído que se obtiene en forma industrialmente costosa por concentración de soluciones acuosas de formaldehído, especialmente el desmenuzamiento de la metilolmelamina cristalina, que se obtiene como producto intermedio, y el empleo del xileno de peligrosa inflamabilidad y que recarga el medio ambiente, cuyo empleo reduce además el rendimiento volúmen-tiempo.

Para la obtención de metilolmelaminas etaradas con metilo, ampliamente monómeras también se conoce el hacer reaccionar la melamina con soluciones acuosas de formaldehído. Los productos intermedios de metilolmelaminas que se separan en este procedimiento se han de aislar sin embargo antes de la eterización a continuación y bien se han de secar (patente US 2.998.410, 3.020.255 y 3.087.837), o el producto intermedio húmedo se ha de someter a una eterización en dos etapas (paten-

te US 2. 998.411) debiendose agregar al final de la primera etapa de eterización normalmente un agente de arrastre, tal como xileno o tolueno. Especialmente desventajoso en este procedimiento es el necesario aislamiento del producto intermedio.

5 Finalmente se conoce otro procedimiento para la obtención de resinas de melamina eteradas con metilo, ampliamente monómeras, por la patente británica 674.948, según el cual la melamina se metiloliza con 8 moles de solución acuosa de formaldehído por mol de melamina y a continuación se eteriza con metanol en presencia de un ácido inorgánico fuerte. Las resinas de melamina obtenidas según este procedimiento son a 10 25°C y con un contenido en sólidos de un 95% sin embargo altamente viscosas y poseen una viscosidad superior a 1000 Pa.s.

La invención tenía por lo tanto el cometido de evitar las desventajas de los procedimientos hasta ahora conocidos para la obtención de metilolmelaminas eteradas con metilo, ampliamente monómeras, que por mol de melamina contengan más de 5 moles de formaldehído y más de 4 moles de grupos metilol eterados con metilo, y que con un contenido en 15 sólidos de como mínimo un 95% a 25°C posean una viscosidad inferior a 10 Pa.s. Según la invención se soluciona este cometido haciendo reaccionar melamina y formaldehído en proporción 20 molar de 1:6,2 hasta 1:8 en presencia de un catalizador básico en una mezcla de reacción que contiene un 10 hasta 40% en peso de agua y un 40 hasta 20% en peso de metanol, a temperaturas de 40 hasta 60°C, a una suspensión de metilolmelamina y a continuación se eteriza en presencia de un total de 15 - 30 25 moles de metanol por mol de melamina a temperaturas de 25 hasta 50°C en presencia de un ácido fuerte.

30 El procedimiento de la presente invención es

preferentemente adecuado para la obtención de aquellas metilolmelaminas eteradas con metilo, ampliamente monómeras, que por mol de melamina contienen más de 5,5 moles de formaldehído y 4,3 hasta 5,1 moles de grupos metilol eterados con metilo.

5 En el procedimiento de la presente invención se emplea el formaldehído en forma de las soluciones acuosas o metanólicas usuales o de una solución acuosa-metanólica, en caso dado junto con paraformaldehído, debiendo estar presentes por mol de melamina 6,2 hasta 8 moles, preferentemente 6,5 hasta 10 ta 7 moles de formaldehído.

Como catalizador básico para la metilolización se pueden emplear bases inorgánicas u orgánicas o compuestos de reacción básica, tales como por ejemplo trietilamina, carbonatos alcalinos tales como porejemplo carbonato potásico o sódico, y bicarbonatos alcalinos tales como por ejemplo bicarbonato sódico, o hidróxidos alcalinos, tales como por ejemplo lejía sódica o potásica. Preferentemente se emplea lejía sódica. De la base o del compuesto de reacción básica se emplean cantidades de un 0,1 hasta 1% en peso, preferentemente un 0,2 hasta 20 hasta 0,5% en peso, referido al peso de los componentes de partida melamina y formaldehído.

Según la presente invención se agrega tanta agua y/o metanol de manera que la mezcla de reacción en la metilolización contenga un 10 hasta 40% en peso de agua y un 40 hasta 25 hasta 20% en peso de metanol. La proporción entre agua y metanol se selecciona aquí de manera que la mezcla de reacción contenga un 50 hasta 60% en peso de la mezcla de agua-metanol.

La metilolización se realiza a temperaturas de 40 hasta 60°C, preferentemente 45 hasta 55°C, en el transcurso de 1 a 5 horas, preferentemente 2 - 4 horas. Durante la metilo-

lización se agita el preparado de reacción,

Según el procedimiento de la presente invención se obtiene una suspensión de buena agitación de melamina altamente metilolizada, que a continuación, sin aislamiento y secado intermedio, se puede eterar en el mismo recipiente de reacción.

Para la eterización se le agrega a la suspensión obtenida el metanol en una cantidad tal de manera que por mol de melamina estén presentes en total 15 hasta 30 moles de metanol. La eterización se realiza bajo agitación a temperaturas de 25 hasta 50°C, preferentemente 30 hasta 40°C en presencia de un 1 a. 10% en peso de un ácido fuerte, referido al peso de los componentes de partida. Acidos fuertes adecuados pueden ser ácidos minerales, tales como por ejemplo ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácidos carboxílicos, tales como por ejemplo ácido tricloroacético o ácidos sulfónicos, tales como por ejemplo ácido p-toluenosulfónico. Preferentemente se emplea el ácido nítrico. Según las condiciones de reacción la eterización ha terminado después de 20 minutos hasta un máximo de dos horas. Terminada la eterización se ha formado una solución clara.

Finalmente se elabora el preparado en forma conocida, es decir, se neutraliza o bien se pone debilmente alcalina por ejemplo con carbonato sódico o potásico, hidróxido sódico o potásico, y el metanol en exceso se separa por destilación en vacío junto con el agua contenida en el preparado. Después de la eliminación total de las partes volátiles se filtra la resina de melamina para la separación de la sal, por ejemplo, a través de tierra de infusorios.

Si en la metilolización el contenido en metanol

de la mezcla de reacción se eleva a más de un 40% en peso entonces se han de emplear, para la obtención de metilolmelaminas eteradas con metilo, de baja viscosidad, debido a la reforzada formación del semiacetal, más de 8 moles de formaldehído por mol de melamina. Esta forma de trabajo es sin embargo antieconómica y poco compatible con el medio ambiente. Un contenido en metanol inferior a un 20% de la mezcla de reacción en la metilolización origina una reacción fuertemente exotérmica al comienzo de la metilolización y la formación de metilolmelaminas aglomeradas que a continuación solo muy difícilmente se pueden eterar a productos finales con viscosidades inferiores a 10 Pa.s. Las metilolmelaminas obtenidas según el procedimiento de la presente invención, cuya mezcla de reacción contiene 40-20% en peso de metanol, se obtienen, como mezclas fluido (ligeramente) viscosas, de buena agitación, que se pueden eterar sin dificultades.

Las metilolmelaminas eteradas obtenidas según el procedimiento de la presente invención tienen, con un contenido en sólidos de como mínimo un 95%, a 25°C una viscosidad inferior a 10 Pa.s. Esta viscosidad baja se logra mediante el empleo de como mínimo 6,2 moles de formaldehído por mol de melamina. Las metoximetilmelaminas para cuya obtención se emplearon más de ocho moles de formaldehído por mol de melamina no tienen, en comparación con los productos obtenidos con las proporciones molares reivindicadas, ningunas propiedades mejoradas. Al emplear menos de 6,2 moles de formaldehído por mol de melamina se forman, debido a la condensación de productos intermedios incompletamente metilolizados unas resinas de melamina de mayor viscosidad. Metilolmelaminas eteradas con metilo de viscosidad especialmente baja se obtienen a partir de 6,5 moles de formaldehído por mol de melamina; hasta una

proporción molar entre melamina y formaldehído de 1:7 se forman productos finales compatibles con el medio ambiente con solo reducida solicitud sobre las aguas residuales y los gases de salida.

5 El procedimiento de la presente invención representa un procedimiento de un solo recipiente sencillo, compatible con el medio ambiente y económico que suministra metilolmelaminas eteradas con metilo, ampliamente monómeras, de baja viscosidad, sin el empleo de un gran exceso en formaldehído, sin la adición de un disolvente inerte y sin el secado intermedio de las metilolmelaminas que contienen agua en una eterización de una sola etapa.

15 Los productos obtenidos según el procedimiento de la presente invención se pueden emplear, por ejemplo, para ennoblecer textiles y papel así como en el terreno de High-Solid para el lacado en combinación con resinas alquídicas, poliésteres libres de aceite o resinas de acrilato para la obtención de revestimientos de alto brillo, resistentes a los arañazos, con muy buena estabilidad a los agentes atmosféricos, así como adhesivos. En caso de ser necesaria en la aplicación una adición de disolventes se necesitan solo reducidas cantidades debido a la baja viscosidad de los productos.

25 Los ejemplos a continuación sirven para la ulterior explicación de la invención. Los porcentajes representan indicaciones en por cientos en peso.

EJEMPLO 1.-

Proporción molar melamina : formaldehído : metanol
1 : 7 : 22

30 En un matraz de tres cuellos de 2 litros de capacidad se ajustan 159 partes en peso de una solución acuosa al

39% de formaldehído con lejía sódica a un pH de 7. Después se agregan 165 partes en peso de paraformaldehído (al 90%, resto agua), 243 partes en peso de metanol, 126 partes en peso de melamina y 1,5 cc de lejía sódica al 50% y el contenido del ma-
5 traz se agita durante dos horas a 50°C formándose una pasta de buena agitación. La mezcla de reacción contiene un 16,6% de agua y un 35% de metanol. Después de enfriar se agregan 461 partes en peso de metanol y a 30°C 37 partes en peso de ácido nítrico al 55%. A continuación se eteriza bajo agitación du-
10 rante unos 25 minutos a 35°C con lo que se forma una solución clara; Esta se ajusta inmediatamente con lejía sódica a un pH de 8,5, se concentra en vacío a la trompa de agua hasta una temperatura interior de 85°C y a continuación se filtra en caliente a través de tierra de infusorios.

15 La metilolmelamina eterada con metilo al 95% obtenida, (el contenido en sólidos se calcula de la pérdida en peso que sufren 2 g del producto al calentar durante una hora a 120°C en una bandeja de aluminio) tiene a 25°C una viscosidad de 4,8 Pa.s y contiene por mol de melamina unos 5,9 mo-
20 les de formaldehído y aproximadamente 4,8 moles de grupos metilólicos eterados con metilo.

EJEMPLO 2.-

Proporción molar melamina:formaldehído:metanol

1 : 6,5 : 25

25 En un matraz de tres cuellos de 2 litros de capacidad se ajustan 147 partes en peso de una solución acuosa al 39% de formaldehído con lejía sódica a un pH de 7. Después se agregan 153 partes en peso de paraformaldehído (al 90%, resto agua), 243 partes en peso de metanol, 126 partes en peso de
30 melamina y 1,5 cc de lejía sódica al 50% y el contenido del ma-

traz se agita durante 3 horas a 50°C formandose una pasta de buena agitación. La mezcla de reacción contiene un 15,8% de agua y un 36,2% de metanol.

5 Después de enfriar se agregan 557 partes en peso de metanol y a 30°C 37 partes en peso de ácido nítrico al 55%. A continuación se sigue elaborando el preparado como en el ejemplo 1.

10 La metilolmelamina eterada con metilo al 95% obtenida tiene a 25°C una viscosidad de 8,7 Pa.s y contiene por mol de melamina aproximadamente 5,6 moles de formaldehído y aproximadamente 4,5 moles de grupos metilol eterados con metilo.

EJEMPLO 3.-

15 Proporción molar melamina : formaldehído:metanol
1 : 8 : 25

20 En un matraz de 3 cuellos de dos litros de capacidad se ajustan 410 partes en peso de una solución acuosa al 39% de formaldehído con lejía sódica a un pH de 7. Después se agregan 88,7 partes en peso de paraformaldehído (al 90%, resto agua), 298 partes en peso de metanol, 126 partes en peso de melamina y 1,5 cc de lejía sódica al 50% y el contenido del matraz se agita durante 3 horas a 45°C con lo que se forma una pasta de buena agitación. La mezcla de reacción contiene 28,1 %de agua y un 32,2% de metanol. Después de enfriar se
25 agregan 502 partes en peso de metanol y a 30°C 37 partes en peso de ácido nítrico al 55%. A continuación se sigue elaborando el preparado como en el ejemplo 1.

30 La metilolmelamina eterada con metilo al 95% obtenida tiene a 25°C una viscosidad de 7,4 Pa.s, y contiene por mol de melamina aproximadamente 5,9 moles de formaldehído

y aproximadamente 4,7 moles de grupos metilol eterados con metilo.

EJEMPLO 4.-

Proporción molar melamina:formaldehido:metanol

5

1 : 7 : 25

10

En un matraz de 3 cuellos de 2 litros de capacidad se ajustan 538,5 partes en peso de una solución acuosa al 39% de formaldehido con lejía sódica a un pH de 7. Después se agregan 224 partes en peso de metanol, 126 partes en peso de melamina y 1,5 cc de lejía sódica al 50% y el contenido del matraz se agita durante 3 horas a 55° con lo que se forma una pasta de buena agitación. La mezcla de reacción contiene un 37% de agua y un 25,2% de metanol.

15

Después de enfriar se agregan 576 partes en peso de metanol y a 30°C 37 partes en peso de ácido nítrico al 55%. A continuación se sigue elaborando el preparado como en el ejemplo 1.

20

La metilolmelamina eterada con metilo al 95% obtenida tiene a 25°C una viscosidad de 5,2 Pa.s y contiene por mol de melamina aproximadamente 5,7 moles de formaldehido y aproximadamente 4,8 moles de grupos metilol eterados con metilo.

EJEMPLO 5.-

Proporción molar melamina:formaldehido:metanol

25

1 : 7 : 25

30

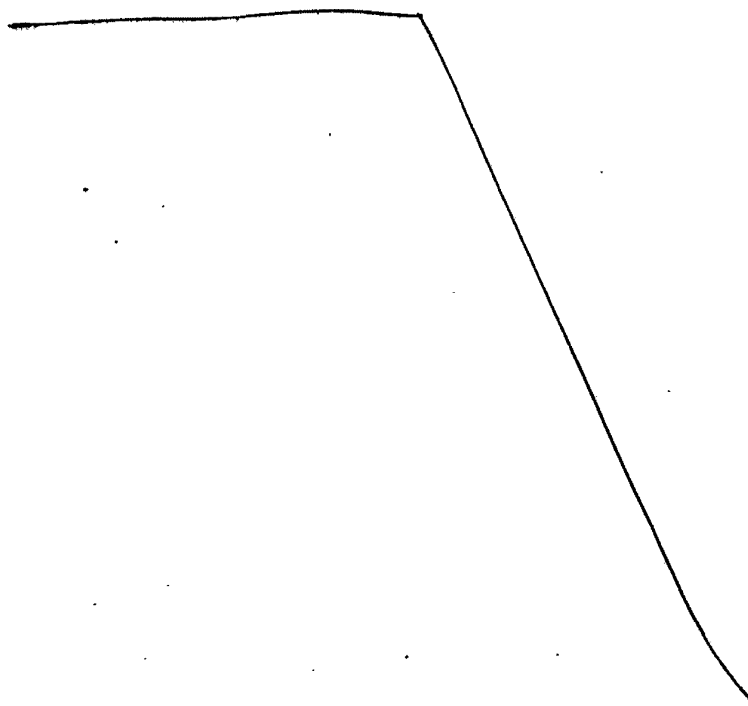
En un matraz de 3 cuellos de 2 litros de capacidad se ajustan 568 partes en peso de formaldehido conteniendo metanol (37% de formaldehido, 43% de metanol, 20% de agua) con lejía sódica a un pH de 7. Después se agregan 126 partes en peso de melamina y 1,5 cc de lejía sódica al 50% y el contenido

del matraz se agita durante 5 horas a 55°C con lo que se forma una pasta de buena agitación. La mezcla de reacción contiene un 16,5% de agua y un 35,1% de metanol.

5 Después de enfriar se agregan 555,8 partes en peso de metanol y a 30°C se agregan 37 partes en peso de ácido nítrico al 55%. A continuación se sigue elaborando el preparado como en el ejemplo 1.

10 La metilolmelamina eterada con metilo al 95% obtenida tiene a 25°C una viscosidad de 3,5 Pa.s y contiene por mol de melamina aproximadamente 5,9 moles de formaldehído y aproximadamente 4,8 moles de grupos metilol eterados con metilo.

15 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
10
15
1.- Procedimiento para la obtención de metilolmelaminas, eterizadas con metanol, ampliamente monómeras, que por mol de melamina contienen más de 5 moles de formaldehído y más de 4 moles de grupos metilol eterados con metilo, y que con un contenido en sólidos de como mínimo un 95% a 25°C poseen una viscosidad inferior a 10 Pa.s, caracterizado porque melamina y formaldehído se hacen reaccionar en proporción molar 1 : 6,2 hasta 1 : 8 en presencia de un catalizador básico en una mezcla de reacción que contiene un 10 hasta 40% en peso de agua y un 40 hasta 20% en peso de metanol, a temperaturas de 40 hasta 60°C a una suspensión de metilolmelamina y, a continuación, en presencia de un total de 15 - 30 moles de metanol por mol de melamina se eteriza a temperaturas de 25 hasta 50°C en presencia de un ácido fuerte.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la melamina y el formaldehído se emplean en una proporción molar de 1:6,5 hasta 1:7.

20
3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la metilolización se efectúa a temperaturas de 45-55°.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la eterización se efectúa a temperaturas de 30 - 40°C.

25
5.- Procedimiento para la obtención de metilolmelaminas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

30
Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 7 ABR. 1978

CASELLA FARBWERKE MAINKUR AKTIENGESELLSCHAFT.

Dr. Ingeniero J. Juan Díaz