

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

- 5 DIC. 1978

ES

NUMERO 73 470167 A1

FECHA DE PRESENTACION

24 MAYO 1978

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

PATENTE DE INVENCION

470,167

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
21571/77	24 de mayo de 1.977	Inglaterra

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL E08G 12/12	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION
Procedimiento para preparar una resina de amino-formaldehido.

71 SOLICITANTE (ES)
BRITISH INDUSTRIAL PLASTICS LIMITED.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
20 St. Mary's Parsonage Manchester M3 2NL, Inglaterra.

72 INVENTOR (ES)
Dennis Henry Ogden, Ing. George Inverarity, Ing.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO.

Esta invención se relaciona con la producción de resinas y, más particularmente, con la obtención de resinas de amino-formaldehído.

5 El método comercial usual para la preparación de resinas de amino-formaldehído, tales como resinas de urea-formaldehído, consiste en reaccionar la urea y formaldehído en un sistema acuoso, a una temperatura de 60 a 90°C.

10 En tales casos, el producto contendrá inevitablemente una gran cantidad de agua que para muchas finalidades ha de ser eliminada.

De este modo, la fabricación de polvos de moldeo a partir de tales resinas, requiere largos procesos en donde ha de eliminarse un gran volumen de agua.

15 Igualmente, se ha encontrado que en la producción de espuma a partir de resina de urea-formaldehído, tal y como se utiliza, por ejemplo, para fines de aislamiento, se pueden obtener espumas de superior resiliencia a partir de resinas de bajo contenido en agua, tal y como se describe en la solicitud de patente británica No. 51.269/77.

20 En la Patente USA No. 1.985.937 se ha descrito que los alcoholes polihídricos se pueden reaccionar con metilol ureas, metiléteres de las mismas o dimetiltiourea, para dar una solución viscosa clara.

25 En la Patente USA No. 1.986.067 se ha descrito que la urea se puede hacer reaccionar con un glicol, condensándose el producto con formaldehído para dar un producto resinoso.

30 Finalmente, en la Patente británica No. 1.107.245 se ha descrito que se puede obtener una poliéterurea haciendo reaccionar formaldehído con glicol para producir un semiformal,

el cual se hace reaccionar entonces con urea o tiourea.

5 Sin embargo, en cada una de estas tres descripciones de la técnica anterior, el producto final es un material que contiene una elevada proporción de glicol que tiene propiedades totalmente insatisfactorias cuando se considera como sustituto de las resinas modernas de urea-formaldehído o melamina-formaldehído.

10 En la Patente británica No. 1.390.370 se ha propuesto la producción de resinas de amina-formaldehído por reacción, en ausencia de disolvente, de urea o tiourea, paraformaldehído y hexametilentetramina, en una proporción molar del orden de 1:1,1:0,01 a 1:25:0,2. Sin embargo, esta propuesta experimenta la dificultad de que en la fase sólida el control de la reacción es prácticamente imposible, no obteniéndose un  
15 producto final consistentemente satisfactorio.

La presente invención tiene como objetivo principal el proporcionar un procedimiento para la preparación de resinas de amino-formaldehído de menor contenido en agua que el obtenido por el sistema acuoso convencional, evitando al  
20 mismo tiempo las dificultades de la reacción en fase sólida.

De acuerdo con la presente invención, el procedimiento para la producción de las resinas de amino-formaldehído comprende hacer reaccionar un compuesto amino con formaldehído o paraformaldehído, a una temperatura superior a 60°C, en fase  
25 líquida, asegurándose la fase líquida por la presencia de una proporción menor de un modificador reactivo que es un compuesto capaz de tomar parte en dicha reacción y capaz igualmente de modificar la mezcla de reactantes para que sea líquida a la temperatura a la cual ha de efectuarse la reacción.

30 La reacción se efectúa preferiblemente a una tempe-

ratura de 70 a 115°C.

5 Por la expresión "proporción menor" de modificador reactivo se quiere dar a entender que la cantidad de modificador reactivo es inferior a la cantidad que químicamente sería equivalente a la de cualquiera de los otros reactantes. Preferiblemente, la cantidad del modificador reactivo es inferior a ésta, por ejemplo no superior a 20 moles % de la mezcla de reacción.

10 En la realización del método de esta invención, se puede omitir el agua o, si se añade, la cantidad de agua presente en la mezcla de reacción (excluyendo el agua formada en la reacción de condensación) es con preferencia inferior al 6 % en peso de la mezcla total).

15 El modificador reactivo es un compuesto que, cuando termina la reacción, formará parte de la resina producida y, por tanto, ha de utilizarse escasamente y, en cualquier caso, en una cantidad que no perjudique sustancialmente a las propiedades de la resina final. La función del modificador reactivo en el método de esta invención es hacer líquida la  
20 mezcla de reacción a la temperatura de reacción, de modo que la reacción se pueda efectuar en fase líquida.

25 Una de las formas en las cuales esta función se puede llevar a cabo consiste en formar una mezcla del modificador reactivo con uno de los reactantes, para rebajar el punto de fusión del reactante a una temperatura en o por debajo de aquella en la cual tendrá lugar satisfactoriamente la reacción. De este modo, la mezcla se puede utilizar como un líquido en el cual se puede disolver el otro reactante a la temperatura de reacción o ligeramente por debajo de la misma. Un ejemplo  
30 de este método, utilizando urea y paraformaldehído como reac-

5 tantes para la resina, consiste en mezclar la urea con etilenurea para formar una mezcla que, cuando se funde, disolverá al paraformaldehído. La urea sola no puede utilizarse de este modo puesto que su punto de fusión es demasiado alto (132°C) y la fusión viene acompañada por descomposición.

10 Otra alternativa consiste en modificar químicamente uno de los reactantes para formar un líquido que disolverá al otro. Por ejemplo, si se utiliza urea y paraformaldehído como reactantes, el paraformaldehído se hace reaccionar con un glicol tal como dietilenglicol o dipropilenglicol, bajo condiciones alcalinas, para formar un líquido viscoso.

Este líquido se puede acidificar a continuación, disolviéndose en el mismo urea y más paraformaldehído, para formar la mezcla de reacción.

15 Otro proceso consiste en tomar glicol y alcalinizarlo, disolviendo entonces una cantidad de urea y paraformaldehído en el glicol. Esto proporciona una mayor masa de líquido en el cual se puede disolver más urea y paraformaldehído. La mezcla se puede acidificar y reaccionar parcialmente después de la primera etapa, pero debe alcalinizarse de nuevo para la ulterior disolución de urea y paraformaldehído. La reacción final se consigue acidificando la mezcla total y calentando a 70 - 115°C. Deberá observarse que no es posible utilizar suficiente glicol para disolver toda la urea y paraformaldehído en una adición en masa y conseguir la baja proporción deseada de glicol en el producto final. Por consiguiente, el glicol se emplea para modificar la cantidad inicial de reactantes a un líquido en el cual se puede disolver el resto.

30 Si bien las alternativas anteriores han sido ejemplificadas con referencia a la fabricación de resina de urea-

formaldehído, se contempla que pueden emplearse técnicas similares para preparar otras resinas de amino-formaldehído, tal como melamina-formaldehído, mediante elección adecuada de los componentes.

5                   Se ha encontrado que mediante las técnicas anteriores se pueden obtener resinas útiles empleando melamina y también benzoguanamina, pudiéndose emplear una mezcla de compuestos amino, tal como urea/melamina o urea/benzoguanamina.

10                   Cuando la urea es el compuesto amino, es conveniente acelerar la reacción de condensación final acidificando la mezcla de reacción, pero cuando está presente melamina o benzoguanamina, su reactividad es tal que la acidificación es indeseable.

15                   Similarmente, cuando se compara melamina con urea, la solubilidad de la melamina es inferior y su reactividad es mayor. Por consiguiente, es conveniente usar una proporción molar de modificador reactivo a melamina superior a la que se requeriría con urea. De este modo, podrá observarse que en los ejemplos de esta memoria, la proporción molar de modificador reactivo a compuesto amino es inferior cuando se utiliza urea, mayor cuando está presente algo de triazina en la mezcla y mucho mayor cuando la melamina es el único compuesto amino. Sin embargo, en todos los casos el modificador reactivo está presente en una cantidad inferior al equivalente molar del

20                   compuesto amino total, tomándose conjuntamente ambos compuestos amino para esta finalidad cuando se utiliza una mezcla de dichos compuestos.

25                   A la mezcla de reacción se pueden añadir, de forma normal, otros ingredientes, siendo un ingrediente particularmente útil, cuando se prepara una resina de urea-formaldehído que ha de ser espumada, una resina de melamina-formal-

30

dehido parcialmente reaccionada, de bajo peso molecular, que mejora las propiedades formadoras de película de la resina producida.

5 La invención se describirá ahora particularmente, solo a modo de ejemplo, por medio de los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra la preparación de una resina a partir de urea, dietilenglicol y paraformaldehido.

10 Las cantidades de reactivos empleadas se detallan en la Tabla I, expresándose la urea y el paraformaldehido como la primera y segunda carga respectivamente.

TABLA 1

<u>Cantidad reactante</u> <u>(g)</u>	<u>Reactante</u>	<u>Moles</u>
1060	dietilenglicol	10
15 660 (1ª carga)	paraform. al 91% (acuoso)	= 20 moles formaldehido
600 (1ª carga)	urea	10
473	BL35* (resina M/F ex BIP)	
1190 (2ª carga)	paraform. al 91% (acuoso)	= 36 moles formaldehido
1200 (2ª carga)	Urea	20
20 ajustes de pH : -	70 TW hidróxido sódico Sulfonato amónico acuoso al 60% p/p	

\*BL 35 es una resina de melamina-formaldehido parcialmente condensada, de bajo peso molecular.

25 Se mezclan las primeras cargas de dietilenglicol y paraformaldehido y se inicia el calentamiento y la agitación continua, ajustándose el pH de la mezcla a 9,5 con hidróxido sódico. Después de 20 minutos, el paraformaldehido se ha di-

suelto en el glicol y la temperatura alcanza los 68°C. El pH se ajusta a 5,5 añadiendo 2,5 ml de sulfamato amónico y se interrumpe el calentamiento. A continuación se efectúa la adición de la primera carga de urea, gradualmente, en un periodo de 15 minutos, disolviéndose en la mezcla líquida con desprendimiento de calor, de modo que la temperatura de la mezcla sube a 105°C. La temperatura se mantiene en este nivel durante 60 minutos y a continuación se deja enfriar la mezcla a 85°C, tras lo cual el pH se eleva a 9,5 por adición de hidróxido sódico.

La temperatura se mantiene en 85°C calentando suavemente y se añade gradualmente, en 15 minutos, la resina BL35, tras lo cual se deja reposar la mezcla durante 65 minutos, manteniéndose su temperatura en 86-88°C. A continuación se añade la segunda carga de paraformaldehído, en un periodo de 50 minutos, a la misma temperatura, manteniéndose el pH en 8,5-9 por adición de hidróxido sódico, seguido por la segunda carga de urea (50 minutos) a la misma temperatura, manteniéndose el pH por encima de 8 por adición de hidróxido sódico. La mezcla de reacción se deja reposar entonces durante 15 minutos para llevar a cabo la disolución de sólidos.

La reacción de condensación se inicia por adición de sulfamato amónico para llevar el pH a 5 y se deja continuar durante 40 minutos, a una temperatura de 88°C, antes de detenerse por adición de hidróxido sódico para elevar el pH a 9,5. La mezcla se enfría entonces y se interrumpe la agitación, para obtener una resina líquida de bajo contenido en agua, cuya viscosidad a 24,5°C es de 700 poises.

La resina así producida es particularmente adecuada para la producción de espuma rígida de urea-formaldehído, si bien

podría utilizarse para otros fines, tal como la fabricación de polvos de moldeo. Deberá observarse que la mezcla de reacción se agita continuamente durante todo el procedimiento anteriormente explicado.

5 El único agua añadido durante la producción de la resina es la existente en el paraformaldehído al 91%, siendo la adición total de agua de 110 g (aproximadamente 3,3 % en peso basado en los reactivos totales.

EJEMPLOS 2, 3 y 4

10 Estos ejemplos son comparativos e ilustran la forma en la cual la invención facilita la preparación de la resina. El ejemplo 2 ilustra la preparación de resina de bajo contenido en agua a partir de urea, paraformaldehído y hexamina. El ejemplo 3 ilustra una preparación similar pero en la cual se ha añadido agua para facilitar el control de la reacción. 15 El ejemplo 4 ilustra una preparación de resina por el método de esta invención.

Los procedimientos llevados a cabo en estos ejemplos se expresan en forma tabular.

20

TABLA II

<u>Reactante</u>	<u>Cantidad (gm)</u>	<u>Moles</u>
Urea	240	4
Paraform. (91%)	198 (incluyendo 18 gm H <sub>2</sub> O)	= 6 moles formaldehído
Hexamina	28	0,2
25 Sulfamato amónico	11,4	0,1

(El contenido total en agua en la mezcla de reacción es de 5,5 % en peso).

TABLA IIA

<u>Tiempo (mins)</u>	<u>Procedimiento experimental; Temp. del baño de calenta- miento del recipiente de reacción</u>	<u>Notas</u>
0	85 - 90°C	La premezcla fría de urea, paraform. y hexamina se carga al recipiente de reacción.
5	- " -	La mezcla seca comienza a humectarse
17	- " -	La mezcla forma una pasta rígida, todavía agitable (pH 8-9)
20	- " -	Mezcla agitable peso están presentes partículas sólidas sin disolver. Adición de sulfamato amónico y agitación.
26	- " -	La reacción no puede controlarse La mezcla espuma repentinamente, la temperatura sube a 105°C y la resina se cura.

La conclusión sacada es que esta preparación no es de utilidad práctica.

EJEMPLO 3

<u>Reactante</u>	<u>Cantidad (gm)</u>	<u>Moles</u>
Urea	240	4
Hexamina	28	0,2
Agua	108	6
15 Paraform. (91%)	198 (incluyendo 18 gm H <sub>2</sub> O)	= 6 moles formaldehido
Sulfamato amónico	11,4	0,1

(El contenido total en agua en la mezcla de reacción es de 21,5 % en peso).

TABLA IIIA

En este ejemplo el recipiente de reacción se calienta en un baño mantenido a 65-70°C.

5

<u>Tiempo (mins)</u>	<u>Temp. mezcla (°C)</u>	<u>Notas</u>
0	12	La urea, hexamina y agua se cargan en el recipiente de reacción, calentado y agitado (pH 10-11)
20	65	Se obtiene una solución clara (pH 9,5-10)
30-35	66-80	Adición de paraform. la mezcla experimenta exotermia a medida que el paraform. se disuelve y reacciona. La temperatura se mantiene por debajo de 80°C separando el baño caliente cuando sea necesario (pH 7,5-9).
40	73	Se añade sulfamato amónico, con una ligera exoterma inmediata (2-3°C) y una caída en el pH a 5,5-6.
100	65-70	El pH de la mezcla de reacción se eleva a 8-9 por adición de hidróxido sódico 8N. La reacción se detiene, siendo el producto obtenido una resina blanca, opaca, viscosa, que se deja enfriar.

Esta preparación es práctica pero se traduce en una resina con un elevado contenido en agua.

EJEMPLO 4

TABLA IV

<u>Reactante</u>	<u>Cantidad (gm)</u>	<u>Moles</u>
Urea	180	3
5 Etilenurea hidratada	96 (incluyendo 10 gm H <sub>2</sub> O)	1
Hexamina	28	0,2
Paraform (91%)	198 (incluyendo 18 gm H <sub>2</sub> O)	= 6 moles formaldehido
Sulfamato amónico	11,4	0,1

(El contenido total en agua en la mezcla de reacción es de 5,5 % en peso).

TABLA IVA

En este ejemplo el recipiente de reacción se calienta en un recipiente mantenido a 65-70°C.

<u>Tiempo (mins)</u>	<u>Temp. mezcla (°C)</u>	<u>Notas</u>
15 0	15	La urea, etilenurea y hexamina se mezclan y se cargan al recipiente de reacción. La mezcla es sólida y no agitable.
25	50	La mezcla licúa suficientemente para ser agitable (pH 10).
30	60	La mezcla es líquida con algo de sólido sin disolver; se añade paraform y la mezcla se convierte a una lechada rígida, todavía agitable. La lechada licúa a medida que se disuelve el paraform, y la mezcla experimenta una exoterma.
40	67	La mezcla es líquida con algo de paraform sin disolver.
55	67	pH 8,5; la mezcla es un líquido móvil y se añade el sulfamato amónico descendiendo el pH a 6-7, causando una ligera exoterma (2-3°C).

TABLA IVA (Continuación)

115                      66                      pH 4-5,5; la mezcla es una resina blanca, opaca, viscosa. El pH se eleva a 8-9 por adición de hidróxido sódico 8N.

5                      El producto, una vez enfriado, es una resina viscosa de viscosidad similar a la del producto del ejemplo 3, pero con un contenido en agua mucho más bajo que este último.

10                      Cuando se compara el ejemplo 2 con los ejemplos 3 y 4, podrá observarse que el nivel de calentamiento aplicado en el ejemplo 2 es mayor; ésto es necesario para causar el reblandecimiento de la mezcla y obtener un grado de homogeneidad, e indica el problema experimentado en el ejemplo 2, como es la obtención de una mezcla de reacción homogénea con una reacción controlable.

EJEMPLO 5

15                      Este ejemplo ilustra la preparación de una resina a partir de dietilenglicol, urea y paraformaldehido.

Las cantidades de los ingredientes usados se detallan en la Tabla V y el proceso experimental seguido se ofrece en forma tabular en la Tabla VA.

20

<u>Reactante</u>	<u>Cantidad (gm)</u>	<u>Moles</u>
Dietilenglicol	424	4
Urea (1ª adición)	90	1½
Paraform (91%) (1ª adición)	66 (incluyen do 6 gm H <sub>2</sub> O)	= 2 moles formaldehido
Urea (2ª adición)	690	11½
Paraform (91%) (2ª adición)	528 (incluyen do 48 gm H <sub>2</sub> O)	=16 moles formaldehido

25

(El contenido total en agua de la mezcla de reacción es del 3% en peso).

TABLA VA

<u>Tiempo (mins)</u>	<u>Temp. mezcla (°C)</u>	<u>pH</u>	<u>Notas</u>
0	R.T.		El dietilenglicol, la 1ª urea y el 1ª paraform se cargan al recipiente de reacción y se inicia el calentamiento.
53	145	7½	La solución es efervescente; fuerte olor a formaldehído (no se desprende amoníaco). Solución blanca opaca con sólidos sin disolver (paraform)
55	145		Comienzo de la adición de la 2ª urea, se deja que la temperatura descienda a 105-110°C.
90	105	9	Olor a amoníaco, solución opaca.
130	107	9½	Adición de urea terminada, solución opaca.
140	111	9½	Se deja que la temperatura descienda lentamente.
205	100	10	Solución opaca; fuerte olor a amoníaco; 2ª adición de paraform; mantenimiento de la temperatura en 95-100°C y del pH por encima de 8 (por adición de NaOH 8N).
215	99	6	Adición de 3 ml de NaOH; exoterma inmediata a 103°C.
230	99	9-9½	El total de NaOH añadido ahora es de 4 ml; la exoterma mantiene la temperatura.
250	98	8½	El total de NaOH añadido es ahora de 6 ml.
270	95	9	El total de NaOH añadido es ahora de 8 ml. Se necesita una pequeña aportación de calor durante las adiciones finales de paraform.

TABLA VA (Continuación)

290	96	9	El total de NaOH añadido es ahora de 11 ml; termina la adición de paraform.
310	98	9½	El total de NaOH añadido es ahora de 13 ml; se interrumpe el calentamiento.
340			Comienza el enfriamiento.
5 375	32	9	

El producto, una vez frío, es una resina viscosa con una viscosidad a 25°C de 61 poises y con un contenido en sólidos SRY de 79,4 %.

EJEMPLO 6

10 Este ejemplo ilustra la preparación de una resina empleando dietilenglicol como modificador reactivo, con urea, paraformaldehído y benzoguanamina. Los reactivos usados y el procedimiento seguido se ofrecen en las siguientes Tablas VI y VIA.

TABLA VI

<u>Reactante</u>	<u>Cantidad (gm)</u>	<u>Moles</u>
Dietilenglicol	1526,4	14,4
Benzoguanamina	673,2	3,6
Paraform (91%) (1ª adición)	237,6	= 7,2 moles de formaldehído
20 Urea	1296,0	21,6
Paraform (91%) (2ª adición)	1425,6	= 43,2 moles de formaldehído

(El contenido total en agua de la mezcla de reacción es de 3% en peso).

TABLA VIA

	Tiempo (mins)	Temp. mezcla (°C)	pH	Notas
	0	Ambiente		El dietilenglicol, la benzoguanamina y el 1º paraform, se cargan en el recipiente de reacción.
	15	25	7½	Los sólidos se dispersan; se calienta.
	75	115	6½	Los sólidos se disuelven; solución clara; se interrumpe el calentamiento.
5	80	117	6½	Comienza la adición de urea; se deja que la temperatura caiga a 110°C y luego se mantiene en la gama de 105-110°C.
	170	106	9	Termina la adición de urea.
	180	110	9	La urea se disuelve; se detiene el calentamiento y se deja que la temperatura caiga a 100°C, manteniéndose luego en la gama de 95-100°C.
	250	95	9½	Se inicia la 2ª adición de paraform, manteniendo la temperatura en 95-100°C y el pH por encima de 8 por adición de NaOH 8N.
	270	97	9	Ligera exoterma que mantiene la temperatura (el total de NaOH añadido es ahora de 10 ml).
10	285	96	8½	Se requiere cierta aportación de calor.
	300	97	8½	El total de NaOH añadido es ahora de 15 ml.
	345	96	9	Se determina la adición de paraform. El total de NaOH añadido ahora es de 26 ml.
	385	96	8½	Los sólidos se disuelven totalmente.
	415	100	8½	Se interrumpe el calentamiento.
15	420			Se inicia el enfriamiento.

El producto final es una resina viscosa clara con una viscosidad a 25°C de 85 poises y un contenido en agua bajo (contenido en sólidos SRY de 82,1%). Tras la concentración en vacío, esta muestra se concentra a una resina clara de viscosidad, a 25°C, de 552 poises y de un contenido en sólidos SRY

20

de 91 %.

EJEMPLO 7

5 Este ejemplo ilustra la producción de una resina a partir de dietilenglicol (como modificador reactivo), melamina y paraformaldehido.

Las cantidades de reactivos utilizados se ofrecen en la siguiente Tabla VII.

TABLA VII

	<u>Reactante</u>	<u>Cantidad (gm)</u>	<u>Moles</u>
10	Dietilenglicol	565,3	5,33
	Melamina (1ª adición)	168,0	1,33
	Paraform (91%) (1ª adición)	88,0	= 2,66 moles formaldehido
	Melamina (2ª adición)	672,0	5,33
	Paraform (91%) (2ª adición)	528,0	= 16 moles formaldehido

15 (El contenido total en agua de la mezcla de reacción es de 2,7%).

20 El dietilenglicol, la primera adición de melamina y la primera adición de paraformaldehido, se cargan a un recipiente de reacción y se calienta a régimen constante. Después de 75 minutos, la temperatura es de 135°C y la solución se había clarificado (pH 9), interrumpiéndose entonces el calentamiento.

25 Se inicia entonces la segunda adición de melamina, dejándose caer la temperatura a 105-110°C y manteniéndose en dicha gama. La segunda adición de melamina requirió 55 minutos, tras lo cual el pH era de 8,5 y la temperatura de 108°C. Se interrumpió entonces el calentamiento.

5 Se inicia entonces la segunda adición de paraformaldehído, mientras se deja caer la temperatura a 95-100°C y manteniéndola en dicha gama, permaneciendo el pH en 8,5. La segunda adición de paraformaldehído tuvo lugar en 40 minutos, durante cuyo tiempo el pH permaneció constante.

10 La temperatura se mantiene entonces entre 90 y 95°C, el pH en 8,5 y se extractan muestras de producto después de 45 minutos, 70 minutos, 100 minutos y 130 minutos, desde el momento en el cual se termina la adición de paraformaldehído. Las muestras de resina se enfrían y se miden sus viscosidades, ofreciéndose los resultados obtenidos en la siguiente Tabla VIIA.

TABLA VIIA

Muestra No.	(Tiempo a partir de terminar la adición de paraform)	Contenido en sólidos SKY	Viscosidad a 25°C	Apariencia
15	1 45	89,30%	23.600 poises	Clara
	2 70	89,83%	36.960 poises	"
	3 100	90,48%	80.000 poises	"
	4 130	90,16%	No medible	"

EJEMPLO 8

20 Se prepara una resina a partir de dietilenglicol, urea, paraformaldehído y melamina, siguiendo el mismo procedimiento que el ejemplo 6.

25 Las cantidades de reactantes empleados son exactamente iguales a las usadas en el ejemplo 6, excepto que en lugar de 673,2 g de benzoguanamina utilizado en el ejemplo 6, se emplean 453,6 g de melamina.

El producto final es una resina opaca con una viscosidad de 116 poises a 25°C y de un contenido en sólidos del 80,4 %.

5 Tras la concentración en vacío, se obtiene una resina de contenido en sólidos 86,5 % y con una viscosidad de 3.540 poises a 25°C.

10 Debe observarse que el contenido en sólidos anotado para los productos de resina de los ejemplos 5 a 8 anteriores, se midieron por calentamiento de muestras pesadas de las resinas durante 3 horas a 120°C, para eliminar el agua de reacción, siendo considerado el residuo como el contenido en sólidos de la resina. Estos valores no deben confundirse por consiguiente con el valor frecuentemente anotado de los sólidos de resina en solución acuosa en donde el contenido no acuoso es considerado en su totalidad como sólidos y, por tanto, es  
15 en general una cifra de porcentaje mucho más elevada.

Este ejemplo ilustra la preparación de una resina a partir de melamina, urea y modificador de paraformaldehído.

20 Las cantidades de reactantes usados en la preparación de la resina se ofrecen en la siguiente Tabla VIII.

TABLA VIII

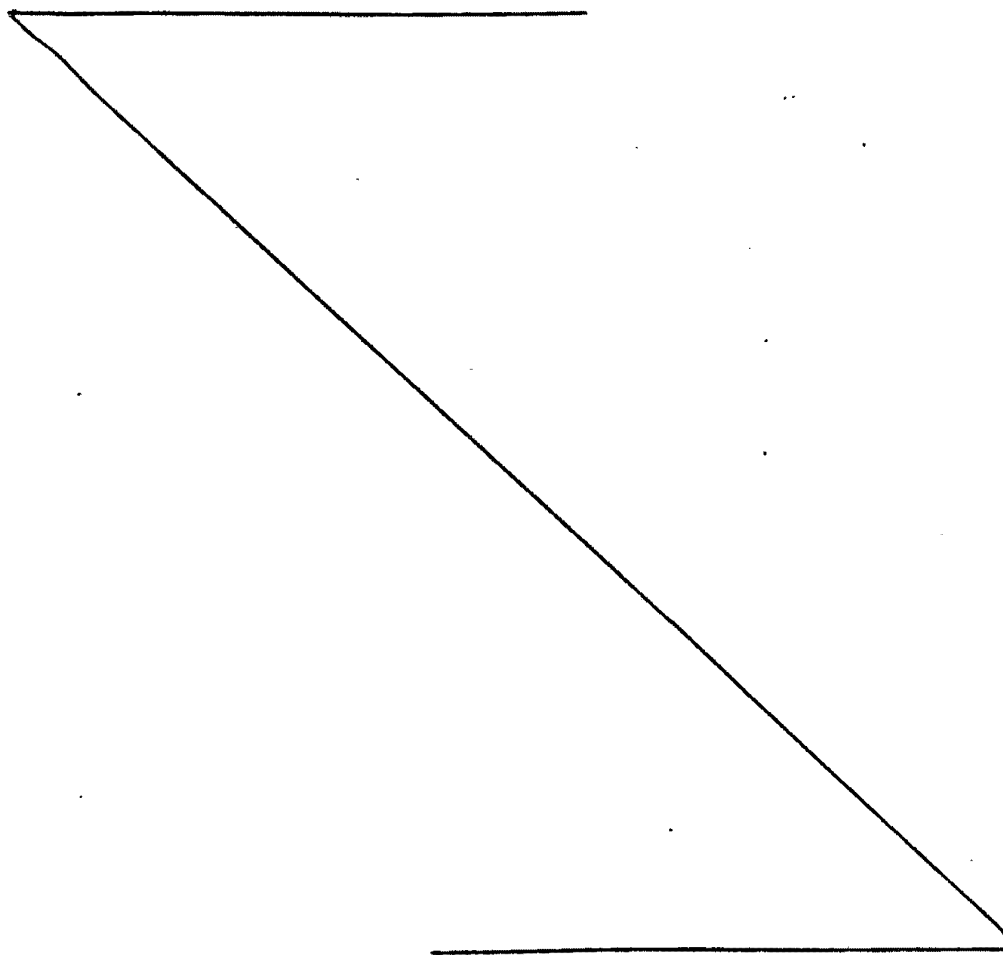
<u>Reactante</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Moles</u>
Dietanolamina	1680	16
Paraform (91%) (1ª adición)	660	= 20 moles formaldehído
25 Melamina	504	4
Urea	1200	20
Paraform (91%) (2ª adición)	990	= 30 moles formaldehído

El procedimiento seguido es el del ejemplo 1, disolviéndose la primera adición de paraformaldehído en la

5 dietanolamina para formar un líquido en el cual se disuelven sucesivamente la melamina, la urea y el segundo paraformaldehído. La temperatura se mantiene en 95-98°C después del periodo inicial de calentamiento, manteniéndose el pH en 9,5 en todo momento.

Se produce una resina que consiste en un líquido viscoso con una viscosidad de 960 poises a 25°C.

10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 preparar una resina de amino-formaldehido, caracterizado porque comprende hacer reaccionar un compuesto amino con formaldehido o paraformaldehido, a una temperatura superior a 60°C, en fase líquida, asegurándose la fase líquida por la presencia de una proporción menor de un modificador reactivo consistente en un compuesto capaz de tomar parte en dicha reacción y capaz también de modificar la mezcla de reactantes para que sea líquida a la temperatura en la cual ha de efectuarse la reacción.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura del orden de 70 a 115°C.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la proporción molar del modificador reactivo en la mezcla reactante total no es superior a 20 moles %.

20 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado porque la cantidad de agua presente en la mezcla de reacción total es inferior al 6 % en peso de la mezcla total.

25 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el modificador reactivo es un compuesto que, cuando se mezcla con uno de los reactantes, rebajará el punto de fusión de dicho reactante a una temperatura en o por debajo de la temperatura a la cual se efectúa satisfactoriamente la reacción, de modo que se pueda emplear una mezcla del modificador reactivo y reactante como un líquido en el cual se puede disolver el otro reactante.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, ca-

racterizado porque el modificador reactivo es etilenurea y el reactante, con el cual se mezcla, es urea.

5 7.- Procedimiento según la reivindicación 5 ó 6, caracterizado porque el modificador reactivo y el reactante, cuando se mezclan, forman un líquido de pH superior a 8 a una temperatura de 60°C, el otro reactante se disuelve en el líquido a un pH por encima de 8, y el pH del sistema líquido se disminuye entonces a un valor por debajo de 7 para llevar a cabo una reacción de condensación, terminándose la reacción al elevar el pH por encima de 8 y enfriar la mezcla.

10 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2, 3 ó 4, caracterizado porque el modificador reactivo es un líquido en el cual los reactantes son solubles, siendo la solución de reactantes misma un disolvente para más reactantes.

15 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el modificador reactivo es un alcohol polihídrico.

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el modificador reactivo es dietilenglicol.

20 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8, 9 ó 10, caracterizado porque la cantidad inicial de compuesto amino y paraformaldehído se disuelve en el modificador reactivo bajo condiciones sustancialmente neutras o alcalinas, disolviéndose entonces a temperatura elevada cantidades adicionales del primer reactante y a continuación del otro reactante, y efectuándose la reacción final a temperatura elevada.

25 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque se disuelven cantidades adicionales de reactante a una temperatura del orden de 90 a 110°C.

30

13.- Procedimiento según la reivindicación 11 ó 12, caracterizado porque la cantidad adicional de compuesto amino se disuelve antes que la cantidad adicional de paraformaldehído.

15  
10  
14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13, caracterizado porque el compuesto amino se elige entre al menos uno de los siguientes compuestos: urea, melamina y benzoguanadina, efectúandose la reacción final bajo condiciones ácidas cuando el compuesto amino es urea solamente, y bajo condiciones alcalinas cuando está presente uno de los otros dos compuestos.

15  
15.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2, 3 ó 4, caracterizado porque el modificador reactivo es un compuesto que se hace reaccionar con uno de los reactantes para formar un líquido en el cual se disuelven otros reactantes para formar la mezcla de reacción.

20  
16.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque el modificador reactivo es un compuesto que se hace reaccionar con paraformaldehído bajo condiciones alcalinas, para formar dicho líquido.

17.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque el modificador reactivo es un glicol.

18.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque el modificador reactivo es dietilenglicol.

25  
19.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque el modificador reactivo es dietanolamina.

20.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 19, caracterizado porque el compuesto amino se elige entre al menos uno de los compuestos urea, melamina y

benzoguanadina, efectúandose la reacción de condensación para preparar dicha resina bajo condiciones ácidas cuando el compuesto amino es urea solamente, y bajo condiciones alcalinas cuando está presente uno de los otros dos compuestos.

5 21.- Procedimiento para preparar una resina de amino-formaldehído, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 23 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid, <sup>24</sup> MAYO 1978

BRITISH INDUSTRIAL <sup>24</sup> MA~~STICS~~ ~~MA~~STICS LIMITED.

J. M. GOMEZ ACEBO Y PARRA  
M. P. FUMADO, J. SUAREZ DIAZ