

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

NUMERO	470680	(10) A1
FECHA DE PRESENTACION	9 JUN. 1978	

470680

**PATENTE DE INVENCION**

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
24458/77	11 de junio de 1.977	Inglaterra.

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

(54) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA RESINA DE AMINO-FORMALDEHIDO.

(71) SOLICITANTE (S)

BRITISH INDUSTRIAL PLASTICS LIMITED.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

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

(72) INVENTOR (ES)

GEORGE INVERARITY y DENIS HENRY OGDEN.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

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

5 Las resinas de amino-formaldehído se preparan a gran escala y se utilizan en polvos de moldeo, espumas para aislamientos de paredes con cavidades, etc., para adhesivos y en el acabado de textiles. Los compuestos amino más normalmente utilizados son urea y melamina y sus derivados.

10 El método comercial usual para la preparación de resinas de amino-formaldehído, tal como resinas de urea-formaldehído o melamina-formaldehído, consiste en reaccionar un compuesto amino y el formaldehído en un sistema acuoso a una temperatura de 60 a 90°C.

15 El producto contendrá inevitablemente en tales casos un gran cantidad de agua que para muchas utilizaciones ha de ser eliminada.

De este modo, la fabricación de polvos de moldeo a partir de tales resinas requiere un largo proceso para eliminar un gran volumen de agua.

20 Se ha encontrado igualmente que en la producción de espumas a partir de resina de urea-formaldehído, como se utilizan, 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 n. 51.269/77 . Ya se ha descrito (Patente USA N. 1.985.937) que los alcoholes polihídricos se pueden reaccionar con metilenureas, metiléteres de las mismas, o con dimetiltioureas, para dar la solución viscosa clara.

30 También se ha descrito (Patente USA N. 1.986.067) que la urea se puede reaccionar con un glicol y el producto obteni

do condensarse con formaldehído para dar un producto resinoso.

Finalmente, se ha descrito (Patente Británica N. 1.107.245) que se puede obtener una poliéterurea por reacción de formaldehído con glicol para producir un semiformal, el cual se hace reaccionar entonces con urea o tiourea.

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 modernas resinas de urea-formaldehído o melamina-formaldehído.

Se ha propuesto (Patente Británica N. 1390.370) producir resinas de amino-formaldehído por reacción, en ausencia de disolvente, de urea o tiourea, para-formaldehído y hexametileno tetramina, en una proporción molar del orden 1:1,1:0,01 a 1:25:0,2. Esta propuesta, sin embargo, experimenta la dificultad de que en fase sólida, el control de la reacción es prácticamente imposible y no se obtiene un producto final consistentemente satisfactorio.

La presente invención se relaciona de este modo con el problema de proporcionar un procedimiento para la preparación de resinas de amino-formaldehído de un contenido en agua inferior al sistema acuoso convencional, evitando al mismo tiempo las dificultades de la reacción en fase sólida.

En la solicitud de Patente Británica copendiente N. 21.751/77 se propone una solución a este problema, al describir un método para la preparación de una resina de amino-formaldehído que comprende reaccionar un compuesto amino con formaldehído o paraformaldehído 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 que es 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 a la cual ha de efectuarse la reacción. En dicha solicitud de patente se ofrecen ejemplos de la producción de resinas de bajo contenido en agua utilizando diversos compuestos diferentes como modificadores reactivos. Los productos así obtenidos son resinas útiles, pero los modificadores reactivos descritos son compuestos que no solo modifican el sistema de reacción a la fase líquida a la temperatura de reacción, sino que también modifican las propiedades de la resina resultante en relación con aquellas de una simple resina de urea- o melamina-formaldehído.

La presente invención tiene como objeto principal la preparación de resina de amino-formaldehído de menor contenido en agua que las obtenidas por los sistemas acuosos convencionales, evitando al mismo tiempo la necesidad de emplear compuestos que modificarán las propiedades de la resina producida.

De acuerdo con la presente invención, el método para la preparación de una resina de amino-formaldehído comprende hacer reaccionar un compuesto amino con formaldehído o paraformaldehído, en fase líquida, caracterizado porque dichos compuestos se hacen reaccionar en presencia de un modificador reactivo para asegurar dicha fase líquida, comprendiendo el modificador una resina de amino-formaldehído capaz de reaccionar con otros monómeros y capaz de hacer que la mezcla de reactantes sea líquida a por lo menos la temperatura a la cual ha de realizarse la reacción.

La reacción se efectúa preferiblemente a una temperatura superior a 60°C y más preferiblemente en la gama de 70 a

115°C.

En la realización del método de esta invención, el agua puede omitirse 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.

Aunque estos bajos contenidos en agua en la mezcla inicial de reacción son los preferidos, en la actualidad las resinas líquidas de bajo peso molecular y de bajo contenido en agua no son de una fácil disponibilidad para utilizarse como materiales de partida. Por tanto, se ha encontrado que se puede utilizar con éxito, como modificador reactivo, una solución acuosa de alto contenido en sólidos de una resina reactante (es decir, una resina capaz de reaccionar con otros monómeros). El producto final, cuando se utiliza dicho modificador, es de un contenido en agua inferior al de los productos del método usual de producción de tales resinas. Evidentemente, y si se desea, estos productos podrían ser utilizados a su vez como modificadores reactivos, con un contenido en agua correspondientemente inferior en la mezcla de reacción.

El modificador reactivo, es decir la resina inicial de amino-formaldehído, formará parte, cuando termine la reacción, de la resina producida. La función del modificador reactivo en el método de esta invención es hacer que la mezcla reactante sea líquida a la temperatura de reacción, de modo que la reacción se pueda efectuar en fase líquida.

La resina de amino-formaldehído empleada como modificador reactivo puede ser una resina que contenga los mismos monómeros y en la misma proporción que la resina a fabricar. Sin embargo, esto no tiene por qué ser necesariamente el caso

y de este modo el modificador reactivo puede contener proporciones diferentes de monómeros y/o monómeros adicionales o diferentes según se desee, a condición de que siga siendo capaz de llevar a cabo su función como modificador reactivo.

5           Por tanto, la presente invención proporciona un método para la preparación de resinas mixtas, así como un medio para la producción de resinas de amino-formaldehído de bajo contenido en agua.

10           Por ejemplo, se puede obtener una resina de urea-formaldehído, empleando una resina de melamino-formaldehído como disolvente reactivo, o viceversa.

15           La proporción de resina utilizada como modificador reactivo en la mezcla de reacción, dependerá de la proporción deseada, particularmente cuando se produce una resina mixta, pero estará limitada igualmente por el grado en el cual es capaz de licuar al sistema de reacción. Por ejemplo, si el modificador reactivo es una resina líquida en la cual los otros reactantes son altamente solubles, es necesario utilizarlo en una proporción inferior que en el caso de que los otros reactantes fueran menos solubles en la citada resina líquida.

20           En general, sin embargo, la proporción molar de la resina utilizada como modificador reactivo con respecto a los reactantes en total, no será superior al 40% y con preferencia será sustancialmente inferior a dicho valor.

25           El formaldehído, por ejemplo paraformaldehído, y el compuesto amino, se añaden generalmente al modificador reactivo por separado, mientras se calienta la mezcla, para formar la mezcla de reacción en la fase líquida deseada. El pH del sistema durante esta etapa es alcalino. Cuando los tres reactantes se encuentran en fase líquida, la condensación final se

30

puede acelerar por acidificación de la mezcla de reacción en el caso de que esto sea deseable, pero en otros muchos casos, particularmente cuando la melamina es el compuesto amino, no es necesario acelerar la reacción de este modo.

5 Si la mezcla de reacción se acidifica, el producto final se neutraliza a continuación o se alcaliniza antes de su almacenamiento.

10 Se pueden añadir otros ingredientes a la mezcla de reacción, del modo normal, siendo un ingrediente particularmente útil, cuando se prepara una resina de urea/formaldehído que ha de ser espumada, la resina de melamina-formaldehído parcialmente reaccionada y de bajo peso molecular que mejora las propiedades formadoras de película de la resina producida.

15 La invención se puede utilizar en combinación con el método de fabricación de una resina de amino-formaldehído descrito en la solicitud de Patente Británica copendiente N. 21.751/77.

La invención se describirá ahora particularmente por medio de los siguientes ejemplos.

20 EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra la preparación de una resina a partir de urea, paraformaldehído y resina de urea-formaldehído.

Las cantidades de reactantes empleadas se detallan en la Tabla 1.

TABLA 1

<u>Reactante</u>	<u>Cantidad de reactante (g)</u>
Resina UF (BU700)	840
Urea (perlas)	1338



<u>Tiempo (Mins)</u>	<u>Temperatura dentro del recipiente de reaccion (°C)</u>	<u>Observaciones</u>
110	87	una vez añadido 1/3 de la urea, el pH es 7 y se ajusta a 8,5 usando NaOH al 40%.
120	77	una vez añadido 2/3 de la urea, el pH es de 8 y se ajusta a 9. Se inicia de nuevo el calentamiento.
135	70	se completa la adición de urea, el pH es de 7,5 y se ajusta a 8,5
145	78	se interrumpe el calentamiento y el pH de la mezcla se mantiene en 8-8,5 a medida que continúa la reacción exotérmica.
150	87	-
160	83	-
180	76	-
240	58	-
280	49	la resina se enfría a temperatura ambiente y se obtiene una resina turbia de viscosidad media.

La resina es soluble en agua, proporcionando una solución turbia. Después de reposar durante 8 días a temperatura ambiente, la resina había endurecido para formar una pasta blanca firme. Esta pasta pudo dispersarse en agua fría para proporcionar una dispersión lechosa de pH 9. Esta última era casi totalmente soluble en agua hirviendo proporcionando una solución claramente opalescente que contenía trazas de una suspensión gelatinosa.

#### EJEMPLO 2

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

5

10

En este caso, la resina de melamina-formaldehido, paraformaldehido y urea se disuelven a su vez en la resina U.F. bajo condiciones alcalinas y se deja entonces reaccionar bajo condiciones ácidas.

5 En la siguiente Tabla III se ofrecen las cantidades usadas de reactantes.

TABLA III

<u>Cantidad de reactante</u>	<u>Reactante</u>	<u>Observaciones</u>
1200 g	Resina UF en agua (76% sólidos reactivos)	La relación de urea a formaldehido en la resina es 1:1,6.
402 g	Resina de Melamina-formaldehido BL 35	10% p/p basado en otros reactantes.
1320 g	Paraform (91%)	40 moles F ) relación U/F
1500 g	Urea	25 moles U ) = 1:1,6.

10 La resina U.F. se carga a un recipiente de reacción proporcionado con una camisa de calentamiento/refrigeración y acoplado con un agitador, termómetro y condensador de reflujo. El pH de la resina se ajusta a 10 con hidróxido sódico al 40% y se inicia el calentamiento y la agitación.

15 Cuando la temperatura del recipiente alcanza 35°C, se inicia la adición gradual de la resina M.F. BL35, necesitando la adición total un periodo de 15 minutos y subiendo durante dicho periodo la temperatura a 56°C. La temperatura se aumenta entonces gradualmente a 78°C en cuyo momento se inicia la adición gradual del paraformaldehido. Durante la adición del paraformaldehido, que tiene lugar en 55 minutos, el pH se mantiene por encima de 8 por adición de hidróxido sódico al 40% según  
20 sea necesario (se añaden conjuntamente 2 ml de hidróxido sódico) y la temperatura se mantiene en 85-90°C.

Se inicia entonces la adición gradual de urea interrumpiendo el calentamiento, manteniéndose la temperatura y el pH igual que en la adición de paraformaldehído, tras lo cual se calienta y se añade hidróxido sódico al 40% según sea necesario.

Terminada la adición de urea, el pH de la mezcla se deja caer a 6 y se añaden 2 ml de sulfato amónico, continuándose la reacción durante los siguientes 45 minutos. Durante la reacción, la temperatura se mantiene en la gama de 85 a 90°C y el pH en la gama de 5,5 a 7 por adiciones periódicas de sulfamato amónico. Después de los 45 minutos, el pH se eleva a 8,5 por adición de 3 ml de hidróxido sódico y se inicia la refrigeración forzada del recipiente de reacción.

Se obtiene una solución de resina turbia que tiene una viscosidad de 13.360 poises a 24,5°C y un bajo contenido de agua.

### EJEMPLO 3

Este ejemplo ilustra el empleo de una solución acuosa de una resina de melamina-formaldehído como modificador reactivo en la preparación de una resina de melamina-formaldehído.

Los reactantes empleados se ofrecen en la siguiente

Tabla IV.

#### TABLA IV

<u>Reactante</u>	<u>Cantidad (g)</u>	<u>Moles</u>
Agua destilada	300	
Resina M.F. (BL34)*	300	
Paraform. (91%)	660	20
Melamina	840	6 2/3

\* La resina BL 34 es una resina de melamina-formaldehído seca por aspersión de una relación M:F de 1:2, conteniendo 2% de

humedad libre y un contenido en sólidos SRY del 93%. Su utilización normal reside en la impregnación de papeles de impresión y cobertura en la laminación.

Esta formulación proporciona un contenido total en agua del 17% en peso en la mezcla de reacción.

5

El procedimiento seguido en la preparación de la resina se expresa en forma tabular en la siguiente Tabla V.

TABLA V

<u>Tiempo (Mins)</u>	<u>Temperatura dentro del recipiente de reacción (°C)</u>	<u>pH</u>	<u>Observaciones</u>
0	24		Se carga agua y se calienta.
15	40		Se inicia la adición de resina BL 34.
20	42	9	Se termina la adición de BL 34; algunos grumos sin disolver.
30	52	9	Se inicia la adición de paraform.
40	42	8½	Se termina la adición de paraform; lechada agitable; se aumenta la temperatura.
50	85	6	Se añaden 5 ml de NaOH 70 TW para elevar el pH a 9. Se obtiene una solución clara. Se inicia la adición de melamina, disolviéndose fácilmente con exotermia.
100	80	9	Se termina la adición de melamina; las últimas adiciones no se disuelven ya; solución opaca; se necesitan 6 ml más de NaOH 70 TW para mantener el pH por encima de 8.
110	84	10	Solución opaca que clarifica a medida que aumenta la temperatura.

<u>Tiempo (Mins)</u>	<u>Temperatura dentro del recipiente de reacción (°C)</u>	<u>pH</u>	<u>Observaciones</u>
120	90	9½	Resina clara, algunos grumos sin disolver (insolubles).
125	89	9	La resina se introduce en botellas y se enfria.

La resina producida tiene una viscosidad de 22.560 poises a 24°C y un contenido en sólidos SRY de 77,7%.

EJEMPLO 4

5 Este ejemplo ilustra la preparación de una resina mixta utilizando una resina de Uron como modificador reactivo y urea y paraformaldehído como los otros reactantes. Los reactantes utilizados se detallan en la siguiente Tabla VI.

TABLA VI

<u>Reactante</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Moles</u>
Resina de Bis(metoximetil) uron	600 g	
91% Paraform.	330 g	= 20 moles formaldehído
Urea.	300 g	10

La resina de bis (metoximetil) uron es un líquido con un contenido en sólidos de 95 a 100%

10 El procedimiento seguido es el siguiente. La resina de uron se carga a un recipiente de reacción, se agita y se calienta. El pH de la resina es de 8,5. Cuando la temperatura alcanza los 62°C, se inicia la adición de paraformaldehído, manteniéndose la temperatura en la gama de 60 a 65°C y el pH en

15 8,5. La adición de paraformaldehído se termina después de 30 minutos y la mezcla se mantiene a 62-64°C durante 75 minutos más. El paraformaldehído se disuelve totalmente. Se inicia en-

5 tonces la adición de urea, manteniendo la misma temperatura y pH y se termina en 60 minutos, durante cuyo tiempo los sólidos se disuelven proporcionando una resina opaca blanca. Después de 28 minutos más, los sólidos se disuelven totalmente, el pH es de 7,5 y la resina es opaca. Se detiene el calentamiento y se clarifica gradualmente la resina líquida.

Cuando se enfria, la resina se convierte lentamente en una pasta blanca.

EJEMPLO 5

10 Este ejemplo ilustra la preparación de una resina mixta empleando una resina metilada de melamina-formaldehído como modificador reactivo, y urea y paraformaldehído como los otros reactantes.

15 Los reactantes usados se ofrecen en la siguiente Tabla VII.

TABLA VII

<u>Reactante</u>	<u>Cantidad (g)</u>	<u>Moles</u>
Resina metilada de melamina-formaldehído BC309*(90% sólidos)	800	
Paraform (91%)	440	= 13 1/3 moles formaldehído.
Urea	400	6 2/3 moles

\* BC 309 es una resina líquida disponible en el comercio a partir de British Industrial Plastics Limited y tiene un contenido en sólidos del 90% (contenido en sólidos SRY:80%).

20 El procedimiento seguido se ofrece a continuación en forma tabular en la Tabla VIII.

TABLA VIII

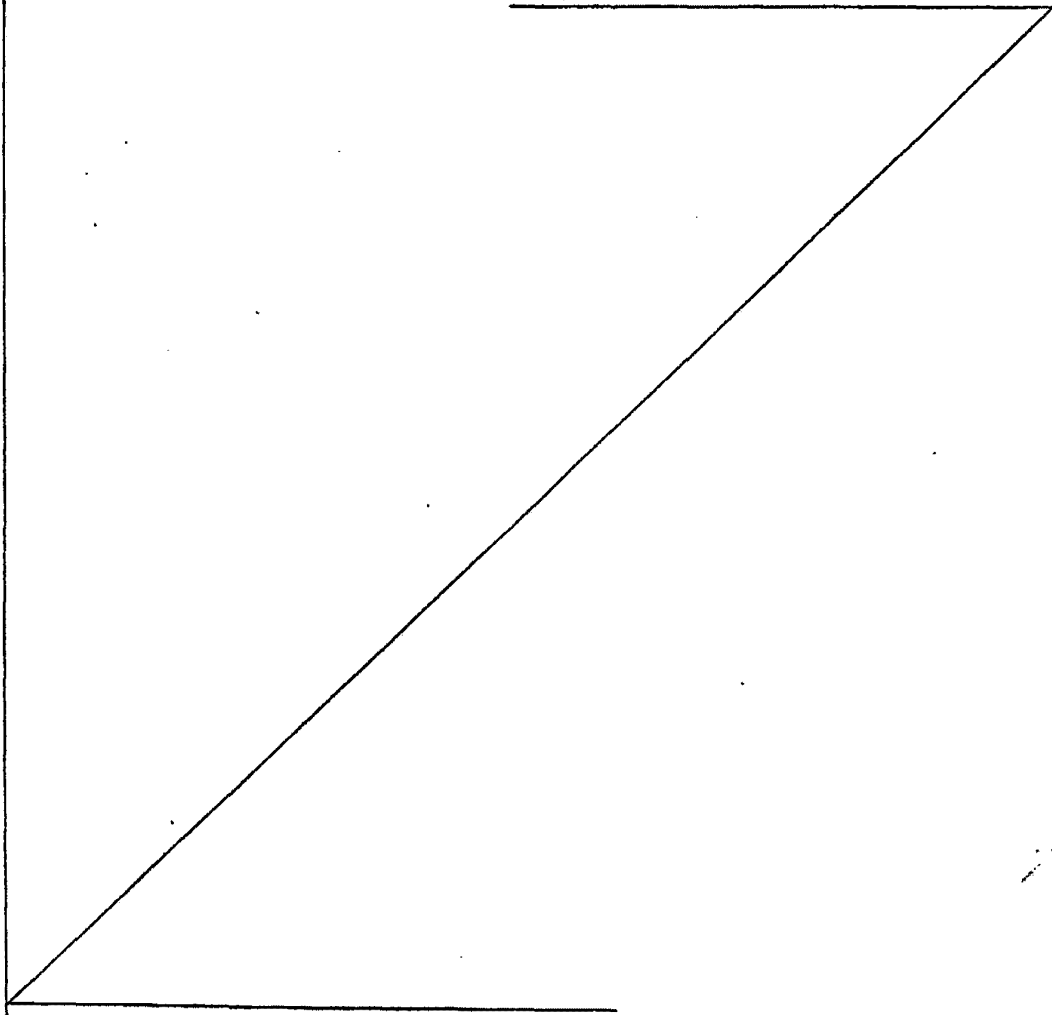
<u>Tiempo (Mins)</u>	<u>Temperatura dentro del recipiente de reacción (°C)</u>	<u>pH</u>	<u>Observaciones</u>
0	22		Se carga la resina BC 309 y se inicia el calentamiento y la agitación.
20	62	9	Se inicia la adición de paraform. La temperatura se mantiene en 60-65°C.
80	63	9	Se termina la adición de paraform; no se disuelve pero se obtiene una mezcla fácilmente agitable.
130	60	8,5	El paraform todavía se ha disuelto; se inicia la adición de urea, manteniendo la temperatura en 60-65°C.
170	62	8,5	Se termina la adición de urea, disolviéndose los sólidos líquido opaco blanco. Se aumenta la temperatura.
195	81	8,5	Los sólidos se disuelven; la temperatura se mantienen en 80-85°C.
205	82		Se detiene el calentamiento y se enfria la resina.
216	77	8,5	Resina clara con burbujas de aire dispersadas. Se toman muestras para la determinación de sólidos.
305	38		Se embotella la resina.

La resina producida es un sólido pastoso cuando se enfria y tiene un contenido en sólidos SRY de 79,8%.

Debe observarse que el contenido en sólidos SRY anotado en los ejemplos anteriores, fue medido calentando muestras de un peso determinado de las resinas durante 3 horas, a 120°C, para evacuar el agua de reacción, considerándose el residuo

5 como el contenido en sólidos de la resina. Por consiguiente, estos valores no deberán ser confundidos con el valor frecuentemente anotado de sólidos de resina en solución acuosa, en donde el contenido no acuoso es considerado en su totalidad como los sólidos y, por tanto, representa un general una cifra de porcentaje mucho mayor.

10 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 -

1.- Procedimiento para preparar una resina de amino-formaldehído, mediante reacción de un compuesto amino con formaldehído o paraformaldehído en fase líquida, caracterizado por  
5 que dichos compuestos se hacen reaccionar en presencia de un modificador reactivo para asegurar dicha fase líquida, comprendiendo el modificador una resina de amino-formaldehído capaz de reaccionar con otros monómeros y capaz de hacer que la mezcla de reactivos sea líquida a por lo menos la temperatura a  
10 la cual ha de realizarse la reacción.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura superior a 60°C.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura entre  
15 70 y 115°C.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado porque el modificador reactivo es una resina líquida de amino-formaldehído de bajo peso molecular que tiene  
20 un contenido en agua inferior al 10% en peso.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado porque el modificador reactivo es una resina de amino-formaldehído capaz de reaccionar con otros monómeros y en solución en agua, teniendo la solución un contenido en sólidos de por lo menos 50% en peso.  
25

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el modificador reactivo es una resina que contiene los mismos monómeros y en la misma proporción que la resina a producir.

30 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindi-

caciones anteriores, caracterizado porque el compuesto amino a reaccionar con formaldehido o paraformaldehido es melamina o urea.

5 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el modificador reactivo se elige entre resinas de urea-formaldehido, resinas de melamina-formaldehido y resinas metiladas de melamina-formaldehido.

10 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cantidad de agua presente en la mezcla de reacción es inferior al 6% en peso de la mezcla total.

15 10.- Procedimiento para preparar una resina de aminoformaldehido, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, -9 JUN. 1973

BRITISH INDUSTRIAL PLASTICS LIMITED.

J. M. GOMEZ ACEBS Y PASCUDO  
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

