



ESPAÑA

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

FECHA DE PRESENTACION

PATENTE DE INVENCION

| | | |
|--|--------------------------------------|--------------------------------|
| <p>50 PRIORIDADES:</p> <p>51 NUMERO</p> <p>P 28 25 590.5</p> | <p>52 FECHA</p> <p>10 junio 1978</p> | <p>53 PAIS</p> <p>ALEMANIA</p> |
|--|--------------------------------------|--------------------------------|

| | | |
|-------------------------------|--|---|
| <p>54 FECHA DE PUBLICIDAD</p> | <p>51 CLASIFICACION INTERNACIONAL</p> <p>C089 12-12; C090 3-50</p> | <p>62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA</p> |
|-------------------------------|--|---|

54 TITULO DE LA INVENCION

"Procedimiento para la preparación de resinas de urea y formaldehido termoendurecibles"

71 SOLICITANTE (ES)

Th. Goldschmidt AG,

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Goldschmidtstrasse 100, 4300 Essen, (Alemania)

72 INVENTOR (ES)

Dr. Eckehard Schamberg, Dr. Ulrich Holtschmidt y Dieter Hellwig

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

Carlos Fernández Candelas

El invento concierne a un procedimiento para la preparación de resinas de urea y formaldehido termoendurecibles con una proporción molar de urea a formaldehido de 1:1 hasta 1:1,5, para la utilización de las resinas preparadas conforme al invento para la impregnación y/o el recubrimiento de bandas continuas de soporte, que son pertinentes para el ennoblecimiento superficial de materiales de madera.

Las resinas de urea-formaldehido termoendurecibles, a causa de los costos relativamente pequeños de las materias primas, ocupan un lugar, especial como resinas de recubrimiento. A pesar de ello, especialmente para recubrimientos de alta calidad, se utilizan preferiblemente resinas de melamina y formaldehido. Esto se debía principalmente al hecho de que planteaba grandes dificultades el preparar resinas de urea y formaldehido cualitativamente de alta calidad. Las resinas de urea y formaldehido tenían especialmente la desventaja de una estabilidad frente al agua menor en comparación con las resinas de melamina y formaldehido.

Sin embargo, en los últimos años se han conocido procedimientos según los cuales se pueden preparar resinas de urea y formaldehido termoendurecibles, estables frente a las temperaturas, de alta calidad, con sobresalientes propiedades de formación de superficies.

Así, en la DE-OS 24 48 472 se describe un procedi

miento según el cual se pueden preparar resinas de urea y formaldehído termoendurecibles, que pueden ser utilizadas para la impregnación y el recubrimiento de bandas continuas de soporte y que como consecuencia de sus propiedades especiales hacen posible obtener recubrimientos superficiales de alta calidad sobre placas de materiales de madera.

Sin embargo, también estas resinas de urea y formaldehído termoendurecibles llevan aparejadas todavía ciertos defectos. Estos consisten en lo esencial en que en las soluciones de resinas, además de las resinas con un margen de pesos moleculares deseado para la técnica de utilización, también están contenidas porciones de resina con pesos moleculares esencialmente menores y mayores. Las porciones de resina de mayores pesos moleculares pueden conducir con frecuencia a precipitaciones en la solución e impiden y obstaculizan la penetración de las resinas en la banda continua de recubrimiento, que por lo general consiste en papel. Las porciones de bajos pesos moleculares aumentan el carácter hidrofílico de la resina de recubrimiento y en estado no endurecido de modo total conducen con facilidad a bloqueos (adherencia conjunta) de las bandas continuas de soporte recubiertas durante el almacenamiento.

Las resinas de urea y formaldehído termoendurecibles son preparadas usualmente haciendo reaccionar primeramente urea y formaldehído en el margen de pH alcalino, efec

tuándose en lo esencial sólo una reacción por adición del -
formaldehído con los grupos NH_2 de la urea, formándose gru-
pos N-metilol. En una subsiguiente etapa de reacción ácida,
estos compuestos obtenidos en primer término son condensa-
5 dos para formar productos endurecibles, de mayores pesos -
moleculares. El transcurso de la reacción y la constitución
de los productos de reacción formados de este modo dependen
esencialmente de la proporción molar escogida de urea a for-
maldehído. Dependiendo de la disponibilidad de formaldehído
10 se obtienen productos con elevada compatibilidad con el - -
agua o productos que sólo son muy limitadamente solubles en
agua o ya no son totalmente solubles en agua.

La limitada solubilidad en agua de resinas de urea
y formaldehído con baja porción de formaldehído es en este
15 caso la consecuencia de una distribución muy amplia de los
pesos moleculares. En el caso de una menor disponibilidad de
formaldehído la condensación se efectúa en el margen de pH
ácido de manera mucho menos uniforme que en el caso de una
mayor disponibilidad de formaldehído. Esta menor disponibi-
20 lidad de formaldehído conduce a la formación de productos -
de condensación de mayores pesos moleculares, en parte inso-
lubles, formándose simultáneamente, como consecuencia del -
transcurso irregular de la reacción, también productos de
condensación relativamente de más bajos pesos moleculares.
25 Tal como ya se ha expuesto, las porciones de resina de ba-

jos pesos moleculares aumentan en especial la sensibilidad frente al agua de la resina de recubrimiento, mientras que los productos de condensación de mayores pesos moleculares en parte ya no son solubles e impiden la penetración de las soluciones de resinas en las bandas continuas de soporte.

Si se desplaza la proporción molar de urea a formaldehído hacia mayores contenidos de formaldehído, ciertamente se reprime la formación de productos de condensación de mayores pesos moleculares o en ciertos casos se evita totalmente dicha formación, pero las resinas se hacen más sensibles al agua crecientemente en el estado endurecido totalmente. Esto perjudica las propiedades para el uso de las resinas totalmente endurecidas.

En la memoria de patente de los Estados Unidos 3.198.761 se ha descrito ciertamente ya un procedimiento según el cual se pueden preparar resinas de urea y formaldehído con una proporción molar de urea a formaldehído de 1:1 hasta 1:0,5. De acuerdo con este procedimiento se hacen reaccionar urea y formaldehído primeramente en el margen alcalino con una proporción molar de 1:1,3 hasta 1:1,66 y a continuación se condensa a pH 2,5 hasta 5,0. Al producto de reacción obtenido de esta manera se añade luego urea en una cantidad tal que resulta una proporción molar de urea a formaldehído de 1:1 hasta 1:0,5, y se condensa nuevamente en el margen de pH de 3,0 a 5,5. No obstante, también de este modo se forman resinas de peso molecular muy diverso, que ad

más de productos de condensación de mayores pesos moleculares contienen especialmente una gran proporción de productos de pesos moleculares muy bajos así como urea libre, y que por consiguiente son inapropiados para la impregnación y el recubrimiento de bandas continuas de papel con el fin de ennoblecer superficialmente placas de materiales de madera.

En la memoria de patente rusa 496.291 se describe un procedimiento según el cual, mediante sucesivas condensaciones de urea y formaldehido, primeramente con un valor de pH de 7 hasta 8 y hasta una temperatura de 80 hasta 95°C, luego con un valor de pH de 4 hasta 5 y una temperatura de 80 hasta 95°C con subsiguiente condensación de una cantidad adicional de compuesto nitrogenado, especialmente urea, tiourea, melamina y ácido cianúrico se produce bajo vacío una resina adhesiva de aminoplasto, y el cual procedimiento está caracterizado porque con el fin de garantizar un bajo contenido de formaldehido libre en la resina terminada y en las aguas residuales, así como con el fin de disminuir la cantidad del formaldehido libre que se separa durante la unión por adherencia en caliente de materiales, se lleva a cabo la condensación previa con un valor de pH de 9 hasta 11 y con una temperatura de 65 a 95°C, estando situada la proporción de la cantidad total de compuesto nitrogenado y de formaldehido en el margen molar de 1:0,9 a 1,35.

En el caso de la preparación de esta resina se ob

tienen también pesos moleculares muy diversos. Especialmente, se forman productos de condensación de elevados pesos moleculares, que en parte son insolubles y pueden reconocerse por el enturbamiento lechoso de la solución de resina adhesiva. Estas resinas tampoco son apropiadas, por consiguiente, para la impregnación y el recubrimiento de bandas continuas de papel con el fin de efectuar el ennoblecimiento superficial de placas de materiales de madera.

El invento se basa por consiguiente en la misión de encontrar un procedimiento para la preparación de resinas de urea y formaldehído termoendurecibles, que ni contengan porciones de resina de elevados pesos moleculares que perturban la penetración, ni tengan porciones de resina de pesos moleculares relativamente bajos, que aumentan el carácter hidrófilico de la resina de recubrimiento.

El invento se basa especialmente en la misión de preparar resinas de urea y formaldehído, en las cuales la proporción molar de urea a formaldehído sea de 1:1 hasta 1:1,5 y que en lo esencial tengan un peso molecular uniforme y que no proporcionen ni perturbaciones de la penetración durante la impregnación de bandas continuas de soporte que son pertinentes para el recubrimiento de placas de materiales de madera, ni conduzcan a un carácter hidrofílico perturbador de la resina de recubrimiento en la banda continua de soporte antes y después del endurecimiento.

En especial, el invento tiene como misión la preparación de una resina de urea y formaldehído endurecible, en el cual la proporción molar de urea a formaldehído sea de 1:1 hasta 1:1,2.

5 Esta misión es resuelta de acuerdo con el invento por el hecho de que

a) se hace reaccionar urea y formaldehído en solución acuosa con una proporción molar de 1:1,5 hasta 1:1,4 en el margen de pH \geq 7,5 hasta 10, a 40 hasta 95°C, durante 5 a 120
10 minutos, luego

b) manteniendo un margen de pH de \geq 4 hasta 6, a 40 hasta 95°C, se condensa durante 1 hasta 60 minutos hasta llegar a un índice de precipitación de 1:1,5 hasta 1:10, y

c) tras ajustar un margen de pH de \geq 7,0 hasta 10, se añade
15 la cantidad restante de urea necesaria para lograr una proporción molar de urea y formaldehído de 1:1 hasta 1:1,5, y a 70 hasta 95°C se sigue haciendo reaccionar durante 1 hasta 45 minutos hasta llegar a un índice de precipitación de
20 1:0,5 hasta 1:3, y se enfría la solución obtenida hasta la temperatura ambiente.

Es esencial para el invento, por consiguiente, con el fin de obtener resinas con una proporción de urea a formaldehído de 1:1 hasta 1:1,5, con las propiedades requeridas, la combinación de tres etapas de procedimiento a), b)
25 y c), y el mantenimiento del grado de condensación determina

do por el índice de precipitación.

Como el índice de precipitación se entiende en tal caso la proporción de solución de resina y el volumen de -
agua, que se puede añadir a 1 parte en volumen de solución
5 de resina, para que aparezca en la mezcla resultante, a la
temperatura ambiente, precisamente un enturbiamiento perma-
nente. Mediante el contenido de productos de condensación -
de pesos moleculares relativamente elevados en las resinas
de urea y formaldehído con baja proporción molar de formal-
10 dehído, que corresponden al estado de la técnica, no era po-
sible controlar el grado de condensación mediante el índice
de precipitación dentro del margen deseado, dado que ya en
un momento relativamente temprano de la reacción de conden-
sación aparecían enturbiamientos en la solución. Mediante -
15 la posibilidad de vigilar el grado de condensación de la re-
sina durante las etapas de procedimiento b), c), y eventual-
mente la d), mediante el índice de precipitación, se asegu-
ra a escala técnica de producción la preparación reproducí-
ble de resinas de urea y formaldehído con una proporción mo-
20 lar de formaldehído todavía considerable baja frente al es-
tado conocido de la técnica.

En el caso del procedimiento conforme al invento se lleva a cabo por consiguiente, en primer término en el -
margen alcalino la reacción de urea con formaldehído en una
25 proporción molar de 1:1,5 hasta 1:4. En tal caso es espe-

cialmente importante mantener esta proporción molar. En el margen indicado de pH de 7,5 a 10 se pueden observar en lo esencial solamente reacciones de adición. Es especialmente preferido en tal caso un margen de pH de 8 hasta 9. La - -
5 reacción debe llevarse a cabo por lo tanto en un margen -
claramente alcalino.

Los compuestos de metilolurea, formados en la etapa de procedimiento a), son condensados luego en la etapa -
b) dentro de un margen de pH \geq 4 hasta 6, debiendo transcu-
10 rir la reacción de condensación dentro de un margen de tem-
peraturas de 40 hasta 95°C durante un período de tiempo de
1 a 60 minutos. Es importante mantener el grado de condensa
ción, determinado por el índice de precipitación de 1:1,5 -
hasta 1:10.

15 La solución del condensado previo, obtenido de es-
te modo, es ajustado luego a un margen de pH de \geq 7 hasta -
10, y a su vez preferiblemente de 7 a 8.

Luego se agrega la cantidad restante de urea, que es necesaria para ajustar la proporción molar deseada de -
20 1:1 hasta 1:1,5 de urea a formaldehído. En este margen alca
lino se lleva a cabo entonces la reacción a 70 hasta 95°C -
durante un período de tiempo de 1 a 45 minutos, hasta que -
se alcanza un índice de precipitación de 1:0,5 hasta 1:3. A
continuación se enfría la solución hasta la temperatura am-
25 biente.

Hay que hacer resaltar en tal caso que la cantidad añadida de urea se encuentra considerablemente por encima de la cantidad que es necesaria para fijar el formaldehído libre todavía presente en la solución. El técnico en la materia no podía esperar que la urea pasase a reaccionar prácticamente de modo total, cuando se trabaja en el margen de pH alcalino. De este transcurso sorprendente de la reacción hablan, por ejemplo, las sobresalientes propiedades de las capas de ennoblecimiento superficial producidas con estas resinas. Estas no tienen ningún carácter hidrófilico perturbador, de lo cual se puede obtener la conclusión de que no están contenidas en la resina en cantidades dignas de mención productos de condensación de bajos pesos moleculares ni urea libre. También el hecho de que disminuye la diluibilidad en agua de las resinas en la etapa de reacción c) es un signo seguro de que se forman productos de pesos moleculares más elevados, los cuales sin embargo, por otro lado, no tienen pesos moleculares tan altos que sean insolubles.

Por consiguiente el procedimiento conforme al invento es apropiado para preparar resinas de urea y formaldehído con pesos moleculares lo más uniformes posibles con la deseada baja porción molar de formaldehído. Mediante el procedimiento conforme al invento se hace por consiguiente posible mantener proporciones molares extremadamente bajas de urea a formaldehído, hasta llegar a 1:1. De modo correspon-

diente al estado de la técnica este límite para resinas de impregnación y recubrimiento se encontraba hasta ahora en - aproximadamente 1:1,5. Las resinas preparadas conforme al - invento tienen por consiguiente después de la impregnación y del secado, en el estado no endurecido totalmente, así co-
5 mo también después del prensado en estado endurecido total- mente una sensibilidad frente al agua extremadamente baja. Las soluciones de estas resinas penetran sin embargo al mis- mo tiempo excelentemente en las bandas continuas de soporte.

10 Otra forma de realización del procedimiento con- forme al invento está caracterizada porque en la etapa de - procedimiento c) se hace reaccionar hasta llegar a un índi- ce de precipitación de $1: \geq 1,5$ y en una etapa de procedi- miento adicional

15 d) se condensa ulteriormente en el margen de $\text{pH} \approx 4$ hasta - 6, a 70 hasta 95°C, durante un tiempo hasta de 15 minutos, hasta llegar a un índice de precipitación de $1: \approx 0,5$, a - continuación se enfría y se ajusta a un margen de pH de ≈ 7 hasta 10.

20 El ajuste del margen de pH de ≈ 7 hasta 10 sirve para la estabilización de la solución de resina y debe ex- cluir una condensación ulterior incontrolada durante el al- macenamiento.

25 Puede lograrse una degradación adicional de picos o extremos de pesos moleculares hacia arriba y hacia abajo

si las temperaturas de reacción son disminuidas claramente hasta 40 a 70°C en las etapas de procedimiento a) y b), - frente a las temperaturas de reacción del estado conocido - de la técnica ($\geq 70^\circ\text{C}$). El efecto adicional puede reconocer
5 se en el hecho de que se reduce claramente la opalescencia de las soluciones de resina, que en general aparece tras algunas horas. Está aparejada con ello una mejor aptitud para la penetración de la solución de resina durante la impregnación de las bandas continuas de soporte. Finalmente, se disminuye también el comportamiento higroscópico de las bandas
10 continuas de soporte impregnadas y secadas, lo cual habla de una disminución de la porción de componentes de bajísimos pesos moleculares.

Las resinas preparadas conforme al invento son estables en almacenamiento durante varias semanas en solución acuosa.
15

Una forma de realización especialmente preferida del procedimiento conforme al invento consiste en que en la etapa de procedimiento a) se mantiene la proporción molar de urea a formaldehído de 1:2 hasta 1:2,5.
20

Se obtienen resinas con propiedades especialmente buenas para la técnica de utilización si el margen de pH se ajusta en la etapa a) y en la etapa c) con amoníaco y/o urotropina, y en la etapa b) se mantiene el margen de pH ≥ 4 -
25 hasta 6 por adición de amoníaco y/o urotropina.

Durante o después de la preparación de la resina de urea y formaldehído conforme al invento se pueden añadir agentes modificadores y endurecedores en sí conocidos. Tales endurecedores son, por ejemplo, endurecedores latentes
5 así como endurecedores químicamente incorporados en la molécula de resina. Agentes modificadores para aumentar la estabilidad frente al agrietamiento y para mejorar la elasticidad del recubrimiento son, por ejemplo, amidas de ácido toluenosulfónico.

10 En tal caso, dentro del marco del procedimiento - conforme al invento, se prefiere la adición de un ácido aminosulfónico de la fórmula $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_x\text{SO}_3\text{H}$, siendo x un número entero de 0 a 4. El ácido aminosulfónico es añadido en tal caso especialmente antes de o durante la etapa de procedi-
15 miento a) en cantidades de 0,2 hasta 10 milimoles. Otra adición de 0,8 hasta 10 milimoles de ácido aminosulfónico a la solución, obtenida tras haber transcurrido la etapa de procedimiento a), antes de la etapa de procedimiento b) conduce a productos con propiedades especialmente buenas para el
20 uso.

Como medios para mejorar la fluidez de la resina bajo condiciones de prensado y/o para aumentar la estabilidad frente al agrietamiento, se conocen compuestos polihidroxílicos, por ejemplo azúcares. Las propiedades para el -
25 uso de las resinas pueden ser influidas además por adición

de dispersiones de acrilatos. Una representación recopilativa de los agentes modificadores conocidos de acuerdo con el estado de la técnica puede obtenerse de la revista "Kunststoff-Rundschau" 13 (1966), páginas 349 y siguientes.

5 En los siguientes ejemplos se describe la preparación conforme al invento de las resinas de urea y formaldehído, así como su utilización para la impregnación y el recubrimiento de bandas continuas de soporte para el ennoblecimiento superficial de placas de materiales de madera.

10 Ejemplo 1

Etapa a)

 En un matraz de cuatro bocas de 2 litros, provisto con termómetro, refrigerante de reflujo y dispositivo medidor de pH, se disponen previamente 487 g (6 moles) de una
15 solución al 37 % de formalina y 1,6 g (0,8 milimoles) de una solución acuosa al 5 % de ácido amidosulfónico. Tras añadirse 6,4 g (15 milimoles) de una solución acuosa al 33 % de urotropina se incorporan 180 g (3 moles) de urea y se añaden 34,2 g (0,2 moles) de para-toluenosulfonamida. En la so-
20 lución de reacción se mide entonces a la temperatura ambiente un valor de pH de 8,4. La solución de reacción es calentada hasta 90°C y después de 10 minutos se añaden 4,2 g (10 milimoles) de una solución acuosa al 33 % de urotropina con el fin de desplazar nuevamente al margen alcalino el va-
25 lor de pH de la mezcla de reacción, que entretanto ha dismi-

nuído a valores ≤ 6 . Tras otros 10 minutos la mezcla de -
reacción tiene a 20°C una viscosidad de 60 cP. La mezcla de
reacción es enfriada hasta 80°C.

Etapa b)

5 Tras añadirse 5,9 g (3 milimoles) de una solución
acuosa al 5 % de ácido amidosulfónico se ajusta a 80°C un va
lor de pH a 4,5 en la mezcla de reacción, que en la subsi-
guiente etapa de condensación ácida es conservado reajustan
do en cada caso con unas pocas gotas de solución de urotro-
10 pina al disminuir el valor del pH. Después de un tiempo de
reacción de 30 minutos se ha alcanzado un índice de precipi
tación de 1:5. La reacción es proseguida hasta tanto que se
alcance un índice de precipitación de 1:1,8.

Etapa c)

15 Luego se añaden 21,2 g (50 milimoles) de una solu
ción acuosa al 33 % de urotropina y 180 g (3 moles) de urea.
La mezcla de reacción es calentada a 85°C y es mantenida du
rante 35 minutos a esta temperatura. El índice de precipita
ción es ahora de 1:0,7. Mientras que es enfriada la mezcla
20 de reacción, se añaden 22,6 g (0,2 moles) de ξ -caprolacta-
ma.

La solución obtenida de resina de urea y formalde
hido es estable a lo largo de varias semanas. La solución es
transparente como el agua y limitadamente diluible con agua.
25 La viscosidad se encuentra en 14 segundos-DIN (vaso de boca

ancha de salida de 4 mm, 20°C). Después de 16 horas aparece en la solución de resina un ligero enturbiamiento.

Ejemplo 2

Etapa a)

5 En un matraz de cuatro bocas de 2 litros con un -
equipamiento como se describe en el Ejemplo 1, se disponen
previamente 487 g (6 moles) de una solución acuosa al 37 %
de formaldehído, 1,6 g (0,8 milimoles) de una solución acuosa
sa al 5 % de ácido amidosulfónico y 6,4 ml (15 milimoles) de
10 una solución acuosa al 33 % de urotropina. Luego se añaden
150 g de urea y 34,2 g (0,2 moles) de una mezcla de 60 partes
en peso de para-toluenosulfonamida y 40 partes en peso
de orto-toluenosulfonamida. En la solución de reacción se
ha ajustado a la temperatura ambiente un valor de pH de 8,4.
15 La mezcla de reacción es llevada a 50°C y es mantenida durante
te 1 hora a esta temperatura.

Etapa b)

 A la mezcla de reacción se añaden 9,6 ml (4,8 milimoles)
de una solución acuosa al 5 % de ácido amidosulfónico.
20 co. A 50°C se mide entonces en la mezcla de reacción un valor
de pH de 6,6, y la mezcla de reacción es calentada hasta
una temperatura de 60°C. En el espacio de 90 minutos se añaden,
a intervalos uniformes de 30 minutos, nuevamente cada
vez 3,2 g (1,6 milimoles de la solución acuosa al 5 % de -
25 ácido amidosulfónico. Después de 100 minutos se mide en la

mezcla de reacción un valor de pH de 3,2. El índice de precipitación está en 1:3.

Etapa c)

Ahora se añaden 25,6 ml (60 milimoles) de una solución acuosa al 33 % de urotropina, con lo cual el valor de pH aumenta a 6,4. Después se añaden 210 g (3,5 moles) de urea y se aumenta la temperatura de reacción a 90 hasta 95°C. La mezcla de reacción es mantenida a esta temperatura durante 35 minutos, hasta que se alcanza un índice de precipitación de 1:2.

Mientras que es enfriada la mezcla de reacción, se añaden 14,6 g (0,2 moles) de N-metilacetamida.

La solución de resina tiene a 20°C un valor de pH de 7,8. La solución es transparente como el agua y estable en almacenamiento a lo largo de varias semanas. Después de 10 días aparece un ligero enturbiamiento de la solución de resina. El contenido de urea libre es de 1,6 %, referido a la substancia sólida.

Ejemplo 3

Etapa a)

En un sistema de aparatos, como el que se describe en el Ejemplo 1, se disponen previamente 487 g (6 moles) de una solución al 37 % de formalina y se añaden 1,6 g (0,8 milimoles) de una solución acuosa al 5 % de ácido amidosulfónico. Tras añadirse 6,4 g (15 milimoles) de una solución acuosa al 33 % de urotropina se incorporan 120 g (2 moles)

de urea y 34,2 g (0,2 moles) de para-toluenosulfonamida. En la solución de reacción se mide ahora a temperatura ambiente un valor de pH de 8,2. La solución de reacción es calentada a 90°C y después de 10 minutos es mezclada con 4,2 g (10 milimoles) de una solución acuosa al 33 % de urotropina.

Etapa b)

Después de otros 10 minutos se enfría a 80°C y se ajusta con solución acuosa al 5 % de ácido amidosulfónico un valor de pH de 4,5, consumiéndose 5,3 g (aproximadamente 2,5 milimoles). Otra disminución adicional del valor de pH en la solución de reacción es impedida en cada caso con unas pocas gotas de solución de urotropina. Después de 30 minutos se alcanza un índice de precipitación de 1:10.

Etapa c)

La solución de reacción es mezclada con 21,2 g (50 milimoles) de una solución acuosa al 33 % de urotropina y 120 g de urea. Se alcanza un valor de pH de 7,2. La mezcla de reacción es mantenida a 85°C durante 40 minutos. Después de este tiempo se mide un índice de precipitación de 1:2,0. La mezcla de reacción es enfriada y mezclada con 16,9 g (0,15 moles) de ϵ -caprolactama.

La solución obtenida de resina de urea y formaldehído es transparente como el agua. Después de aproximadamente 5 días se manifiesta un ligero enturbiamiento. La viscosidad de la resina no diluída está en 13,5 segundos (vaso -

so de boca ancha DIN de 4 mm, 20°C).

Ejemplo 4

Etapa a)

5 En un sistema de aparatos tal como se describe en el Ejemplo 1 se disponen previamente 487 g (6 moles) de una solución acuosa al 37 % de formaldehído y se mezclan con - 1,0 g (0,5 milimoles) de una solución acuosa al 5 % de ácido amidosulfónico. Tras añadirse 5,3 ml (12,5 milimoles) de - una solución acuosa al 33 % de urotropina se añaden 120 g - 10 (2 moles) de urea, con lo cual se ajusta en la mezcla de reacción un valor de pH de 8,3. La mezcla de reacción es ca- lentada a 90°C y mantenida a esta temperatura durante 20 mi- nutos.

Etapa b)

15 Después de enfriar la mezcla de reacción a 60 has- ta 70°C se ajusta un valor de pH de 6,0 con H_2SO_4 1,5 n, y después de ello se incorporan 120 g (2 moles) más de urea. La mezcla de reacción es calentada a 85°C y mantenida a es- ta temperatura durante aproximadamente 15 minutos, hasta - 20 que se alcanza un índice de precipitación de 1:5. Durante este tiempo disminuye constantemente el valor de pH. El va- lor de pH es controlado constantemente, y mediante adición en cada caso de unas pocas gotas de solución de urotropina se procura que el valor del pH de la mezcla de reacción no 25 descienda por debajo de 4,0.

Etapa c)

Luego se añaden 14,9 g (35 milimoles) de una solución acuosa al 33 % de urotropina y la mezcla de reacción es dejada a una temperatura de 85°C con un valor de pH de 7,1, durante aproximadamente 10 minutos, hasta que el índice de precipitación sea de 1:2.

Etapa d)

El valor de pH de la solución de reacción es ajustado con H_2SO_4 1,5 n a un valor de 4,5. La solución de reacción es mantenida durante 10 minutos a una temperatura no mayor de 85°C, para lo cual se necesita un enfriamiento intermitente, hasta que se alcance un índice de precipitación de 1:0,5. Seguidamente se enfría y se mezcla con 22,6 g (0,2 moles) de ϵ -caprolactama. La solución de resina enfriada es ajustada con NaOH al 30 % a un valor de pH de 9,0.

La solución de urea y formaldehído es transparente como el agua, posee una viscosidad DIN de 13,5 segundos (vaso de boca ancha de salida de 4 mm, 20°C), y sólo después de algunas horas manifiesta un enturbiamiento incipiente, el cual sin embargo no perturba al impregnar una banda continua de soporte a base de papel.

Ejemplo 5

(Ejemplo comparativo que no es de acuerdo con el invento, conforme a la DE-OS 24 48 472).

En un matraz de cuatro bocas de 2 litros, provis-

to con termómetro, refrigerante de reflujo, agitador y un -
dispositivo para la medición continua del valor de pH, se -
disponen previamente 584 g (7,2 moles) de una solución al -
37 % de formalina así como 1 g (2 milimoles) de una solu-
5 ción acuosa al 20 % de ácido amidosulfónico. Tras añadir adi-
cionalmente 8 g (120 milimoles) de una solución acuosa al -
25 % de amoníaco y 210 g (3,5 moles) de urea, con lo que se
ajusta en la mezcla de reacción a 20°C un valor de pH de 8,
la carga es calentada a 90°C y mantenida a esta temperatura
10 con buena agitación. En el espacio de 10 minutos de período
de reacción, el valor de pH del medio de reacción, medido a
90°C, ha disminuido a 5,8. Añadiendo adicionalmente 8 g - -
(120 milimoles) de una solución acuosa al 25 % de amoníaco,
se desplaza el valor de pH nuevamente al margen alcalino. -
15 Después de 10 horas más de período de reacción la mezcla de
reacción tiene a 20°C una viscosidad de 60 cP y es mezclada
con 3 g (6 milimoles) de una solución acuosa al 20 % de áci-
do amidosulfónico. En la mezcla de reacción se ajusta a 90°C
un valor de pH de 3,8, que es aumentado a 4,4 a 90°C median-
20 te adición de 3 g (45 milimoles) de una solución acuosa al
25 % de amoníaco. Con este valor de pH y a una temperatura
de reacción de 90°C es dejada la mezcla de reacción durante
20 minutos con buena agitación. La carga de reacción tiene
ahora a 20°C una viscosidad de 90 cP y un valor de pH de -
25 5,2. La mezcla de reacción es enfriada brevemente, es mez-

clada con 30 g (0,5 moles) de urea y 25 g (370 milimoles) -
de una solución acuosa al 25 % de amoníaco, resultando en -
la mezcla de reacción un valor de pH a 85°C de 6,5. La tem-
peratura es aumentada nuevamente a 90°C y la carga es hecha
5 reaccionar durante 20 minutos más a esta temperatura. La re-
sina de urea y formaldehído incolora, transparente, enfria-
da a 20°C, tiene un valor de pH de 7,2 y una viscosidad de
95 cP.

Ejemplo 6

10 (Ejemplo comparativo que no es de acuerdo con el invento, -
conforme al Ejemplo IV de la memoria de patente de los Esta-
dos Unidos 3.198.761)

200 g de una solución al 37 % de formalina son lle-
vados a pH 7,5 con NaOH 1 n. Luego se añaden 65 g de urea.
15 Ahora el valor de pH es de 9,1. La mezcla de reacción es -
llevada a una temperatura de 45°C. Después de 5 minutos el
valor de pH ha descendido a 7,2. Con NaOH al 30 % se ajusta
un valor de pH de 8,2. La mezcla de reacción es mantenida -
luego durante 25 minutos a una temperatura de 90°C. Seguida
20 mente se enfría a 80°C y se ajusta con H_3PO_4 al 30 % un va-
lor de pH de 3,5. Después de aproximadamente 3 minutos apa-
rece una reacción claramente exotérmica. Mediante agitación
intensa, la mezcla de reacción es mantenida a 75 hasta 80°C.
Después de 20 minutos se enfría a 45°C. Ahora se añaden -
25 126 g de urea y se mantiene a 45°C durante otros 3 minutos.

Se enfría, y en la mezcla de reacción se ajusta un valor de pH de 8,9.

La resina es transparente y miscible con agua.

5 Ensayo en cuanto a técnica de utilización de las soluciones de resinas obtenidas según los Ejemplos 1 hasta 6.

10 En cada caso 200 partes en peso de las soluciones de resinas de urea obtenidas en los Ejemplos 1 hasta 6 son mezcladas intensamente con 2 partes en peso de una solución al 50 % de agente endurecedor, que consta de la sal de trie-
tanolamonio del ácido para-toluenosulfónico, y 2 partes en peso de un agente de desprendimiento usual en el comercio, a base de un aceite mineral. Un papel de celulosa noble absor-
bente, pigmentado y blanco, con un peso por unidad de super-
15 ficie de 80 g/m^2 , es tratado con resina de manera tal que resulta una banda continua de soporte de papel impregnada y recubierta con un peso final de 200 g/m^2 , con un contenido de componentes volátiles de 6,5 % de la banda continua de -
soporte tratada con resina. El contenido de componentes vo-
20 látiles es la pérdida de peso que experimenta a 160°C en el caso de un tratamiento a temperatura durante 10 minutos la banda continua de soporte de papel impregnada y recubierta con resina.

25 Las bandas continuas de papel impregnadas y recubiertas con resina son almacenadas en la pila en un armario

5 acondicionado térmicamente con una humedad relativa del aire de 95 % durante 24 horas. En tal caso se determina aquella temperatura con la que precisamente se produce una adherencia de la pila, debiendo encontrarse la pila en cada caso -
5 bajo una presión de 2kPa. Los resultados de este ensayo están contenidos en la Tabla I. Las bandas continuas de soporte impregnadas y recubiertas con resina son utilizadas para el ennoblecimiento superficial de placas de virutas de 16 -
10 mm de espesor. Las condiciones de prensado son 3 minutos, 160°C junto a la placa calefactora de la prensa, presión de prensado 2.000 kPa, cojín de prensado de amianto, sin retroenfriamiento. Se prensa contra chapas de latón cromado con un grado de brillo disminuído.

15 Las placas de virutas así ennoblecidas son sometidas a los siguientes ensayos:

- a) Ensayo con ácido; se evalúa el ataque sobre la superficie por HCl 0,2 n durante un período de tiempo de 24 horas.
- b) Se evaluán la uniformidad, el brillo y la cerrazón de la superficie;
- 20 c) Se lleva a cabo el ensayo con vapor de agua según la norma DIN 53.799.

La evaluación de los ensayos según a), b) y c) se efectúa mediante una escala de calificación de 1 a 6, representado 1 "muy bueno" y 6 "totalmente insuficiente".

- 25 d) Ensayo de agrietamiento: se ensaya el comportamiento de

las superficies ennoblecidas frente a una carga térmica permanente durante 20 horas a 70°C y con ayuda de la norma DIN 53.799 se evalúa si aparece una formación de grietas.

Los resultados de los ensayos están recopilados -
5 en la Tabla I.

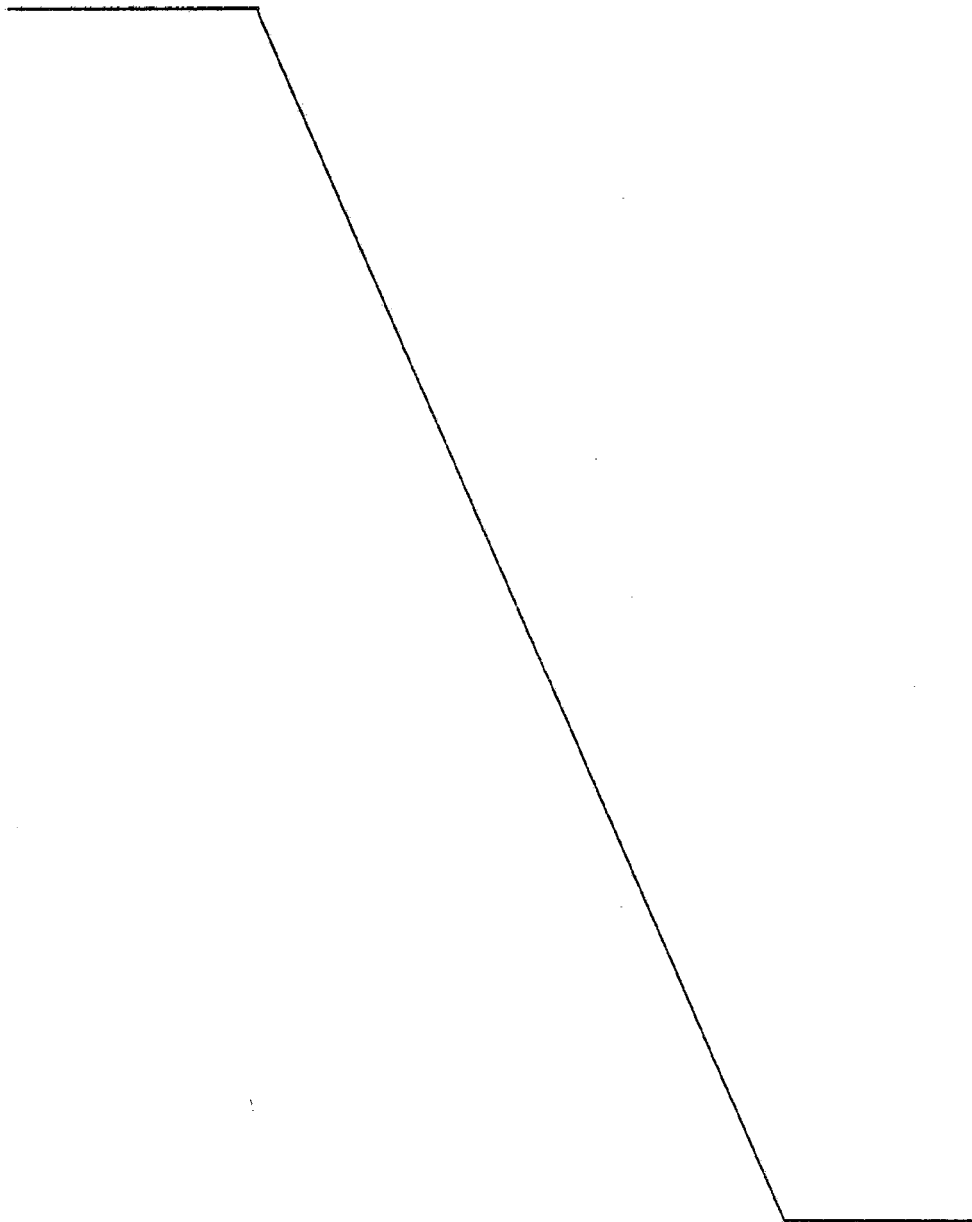


Tabla I

| Solución de resina conforme al Ejemplo | Aspecto óptico | Enturbiamiento después de | Índice de precipitación | Viscosidad según boquilla DIN de 4 mm | Tiempo de penetración * |
|--|----------------|---------------------------|-------------------------|---------------------------------------|-------------------------|
| 1 | Transparente | 16 horas | 1 : 0,7 | 14,0'' | 3,5'' |
| 2 | Transparente | 10 días | 1 : 2 | 14,0'' | 1,5'' |
| 3 | Transparente | 5 días | 1 : 1 | 13,5'' | 2,0'' |
| 4 | Transparente | 10 horas | 1 : 0,5 | 13,5'' | 1,9'' |
| 5 | Turbio | + | - | 15,0'' | 2,0'' |
| 6 | Transparente | > 10 días | > 1 : 10 | 13,8'' | 1,5'' |

* El tiempo de penetración es el tiempo que necesita una solución de resina para impregnar de abajo a arriba un papel de celulosa noble normalizado de peso de 80 g/m². Para mejor determinar el punto final se colorea la solución de resina a ensayar.

Tabla II

| Solución de resina con- forme al - Ejemplo | Propiedades de la banda continua de papel impreg- nada y recubierta en el armario térmicamente - acondicionado con una - humedad relativa del - aire de 95 % | Propiedades de la superficie de material de madera ennoblecida | | | |
|--|--|---|---|----------------------------------|--------------------------------|
| | | Las pilas se adhieren a: | Grado de brillo de la superficie 40 | Ensayo con ácido HCl 0,1 n | Ensayo con vapor de agua |
| 1 | 30 - 35°C | 2 | 2 - 3 | 2 | 0 |
| 2 | 35°C | 1 - 2 | 2 | 2 | 1 |
| 3 | 30°C | 2 - 3 | 2 - 3 | 2 - 3 | 0 |
| 4 | 40°C | 4 | 3 - 4 | 3 - 4 | 2 |
| 5 | 20 - 25°C | 4 | 3 - 4 | 3 | 2 |
| 6 | 15 - 20°C | 6* | 6** | 6 | 2 |

* Superficie manchada y abierta

** La resina puede desprenderse ya con agua.

De ello se deduce que las resinas de urea y formaldehído preparadas conforme al invento

son las únicas que manifiestan la combinación de las propiedades deseadas.

REIVINDICACIONES

1ª.- Procedimiento para la preparación de resinas de urea y formaldehído termoendurecibles, con una proporción molar de urea a formaldehído de 1:1 hasta 1:1,5, caracterizado porque a) se hace reaccionar urea y formaldehído en solución acuosa con una proporción molar de 1:1,5 hasta 1:4 en el margen de pH $\geq 7,5$ hasta 10, a 40 hasta 95°C, durante 5 hasta 120 minutos; luego b) manteniendo un margen de pH de ≥ 4 hasta 6, a 40 hasta 95°C, se condensa durante 1 hasta 60 minutos hasta llegar a un índice de precipitación de 1:1,5 hasta 1:10; y c) tras haber ajustado un margen de pH de $\geq 7,0$ hasta 10 se añade la cantidad restante de urea necesaria para lograr una proporción molar de urea a formaldehído de 1:1 hasta 1:1,5, y a 70 hasta 95°C se sigue haciendo reaccionar durante 1 hasta 45 minutos hasta llegar a un índice de precipitación de 1:0,5 hasta 1:3 y se enfría la solución obtenida hasta la temperatura ambiente:

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en la etapa de procedimiento c) se hace reaccionar hasta llegar a un índice de precipitación de 1: $\geq 1,5$ y en una ulterior etapa de procedimiento d) se condensa ulteriormente en el margen de pH ≥ 4 hasta 6, a 70 hasta 95°C, durante hasta 15 minutos hasta llegar a un índice de precipitación de 1: $\geq 0,5$, a continuación se enfría y se ajusta a un margen de pH de ≥ 7 hasta 10.

3^a.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la etapa a) se mantiene una proporción molar de urea a formaldehído de 1:2 hasta 1:2,5.

5 4^a.- Procedimiento según las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque en la etapa c) se añade urea en una cantidad tal que se obtiene una proporción molar de urea a formaldehído de 1:1 hasta 1:1,2.

10 5^a.- Procedimiento según las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque en las etapas a) y b) se escoge para la reacción un margen de temperatura de 40 hasta 70°C.

15 6^a.- Procedimiento según las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque el valor de pH en las etapas a) y c) se ajusta con amoníaco y/o urotropina y en la etapa b) se conserva dentro del margen de pH de ≥ 4 hasta 6.

7^a.- Procedimiento según las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque a la resina de urea y formaldehído, antes, durante o después de su preparación, se le añaden agentes modificadores en sí conocidos.

20 8^a.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque a la mezcla de reacción se añade un ácido aminosulfónico de la fórmula $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_x\text{SO}_3\text{H}$, siendo x un número entero de 0 a 4, antes de o en el transcurso de la etapa de procedimiento a) en cantidades de 0,2 a 1,0 milimoles y antes de la etapa de procedimiento b) en canti-

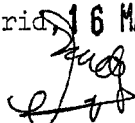
25

dades de 0,8 a 10 milimoles.

9ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE RESINAS
DE UREA Y FORMALDEHIDO TERMOENDURECIBLES"

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

Madrid, 16 MAYO 1979

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'J. J. J.', is written over the typed date.