

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

10 ES 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 A1

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
12 SET. 1978

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES: 61 NUMERO P 28 39 713.9			62 FECHA 13 de septiembre de 1.978			63 PAIS Rep. Federal Alemana		
64 FECHA DE PUBLICIDAD			65 CLASIFICACION INTERNACIONAL			66 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA		
67 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE METIOLMELAMINAS SUSTANCIALMENTE MONOMERAS.								
68 SOLICITANTE (ES) CASSELLA AKTIENGESELLSCHAFT								
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Hanauer Landstrasse 526, D-6000 Frankfurt/M.61.- República Federal Alemana.								
69 INVENTOR (ES) Dr. Hans HONEL., Dr. Karlfried KELLER., Dr. Walter MICHEL., Dr. Manfred SCHON.								
70 TITULAR (ES)								
71 REPRESENTANTE D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.								

El presente invento se refiere a un procedimiento para la fabricación de metilolmelaminas sustancialmente monómeras, eterificadas con metilo, que contienen por mol de melamina arriba de 5 moles de formaldehído y arriba de 4 moles de grupos metilol eterificados con metilo y que con un contenido de sólidos de por lo menos 95% en peso a 25°C tienen una viscosidad inferior a 20 Pa.s (Pa.s = segundo Pascal; unidad Si de la viscosidad dinámica).

Tales resinas de melamina se emplean, por ejemplo, como resinas de laca llamadas "High Solid" (alto contenido de solidez) para la fabricación de lacas y barnices. Debido a su escasa viscosidad y a la vez a su relativamente altos contenidos de sólidos, estas lacas o barnices requieren en las condiciones de elaboración sólo poco solvente volátil. En consecuencia, en la elaboración de lacas y barnices, por ejemplo al hornear las lacas aplicadas por pulverización para secarlas, se liberan solo pocas cantidades de solventes orgánicos volátiles, lo cual es muy deseable a fin de proteger el medio ambiente.

Según el Ejemplo 1 de la Patente Británica N° 1.030.268 tales resinas de melamina pueden fabricarse por metilolación de melamina con 11 moles de paraformaldehído por mol de melamina en solución metanólica, en presencia de un catalizador básico y asimismo a continuación por dos eterificaciones con metanol en exceso en presencia de un ácido inorgánico fuerte. Como por mol de melamina se fijan a lo sumo 6 moles de formaldehído,

se produce debido al formaldehído presente en exceso o bien una fuerte contaminación de las aguas servidas y del aire evacuado, o el formaldehído presente en exceso debe elaborarse con gastos adicionales.

5 Si en este procedimiento se emplean en vez de 11 moles de paraformaldehído, 6,5-8 moles de paraformaldehído por mol de melamina, entonces se obtienen productos que, debido a un mayor grado de condensación y un menor grado de eterificación, son más viscosos y con un contenido de sólidos de 95% en peso
10 tienen una viscosidad superior a 1000 Pa.s. Además, las ureas de melamina así producidas se conservan durante menos tiempo y son menos compatibles con componentes hidrófobos, de modo que son menos aptas para ser empleadas como resinas de laca llamadas High-Solid.

15 En la Patente Norteamericana N° 2.918.452 se describe un procedimiento para la fabricación de resinas de melamina sustancialmente monoméricas, eterificadas con metilo, según el cual en una suspensión de un hidrocarburo, como xilol, primero se efectúa la metilolación de la melamina con paraformal.
20 dehído en una relación molar de 1 : 6,5 a 20 en presencia de 8 a 20% de agua a un pH de 8 a 13.

El producto metilolado se solidifica en forma de una masa sólida que se muele y sirve para preparar una suspensión de metilmelamina en hidrocarburo. La subsiguiente eterificación
25 ácida con metanol en exceso puede llevarse a cabo en presencia

del hidrocarburo o después de su eliminación. Como desventajas de este procedimiento deben mencionarse, además del empleo de paraformaldehído, que se obtiene de manera técnicamente engorrosa por concentración por evaporación de soluciones acuosas de formaldehído, en especial el desmenuzamiento de la metilolmelamina cristalina, formada como producto intermedio, y el empleo de hidrocarburos que encierran el peligro de incendio y contaminan el medio ambiente y cuyo empleo, además, causa una disminución del rendimiento espacio-tiempo.

10 En el Ejemplo 1 de la Patente Norteamericana N° 3.020.255 se mezcla, para la fabricación de una metilolmelamina eterificada con metilo, melamina con 6,18 moles de formaldehído acuoso al 37% y el pH del sistema se ajusta con trietilamina a 7,2 hasta 7,8. En un lapso de 10 minutos se calienta a 90°C y luego se
15 deja enfriar. El precipitado así obtenido se deshidrata a 40 .. 50°C en el vacío hasta un contenido de agua del 6% y a continuación se somete durante 10 minutos a la temperatura ambiente a eterificación ácida con 4,7 moles de metanol. Una desventaja es la necesidad de efectuar una deshidratación, ya que en su trans-
20 curso el producto ya no puede revolverse. Además, sin varias recristalizaciones se obtienen como productos finales solamente metilolmelaminas eterificadas con metilo, altamente viscosas.

 En los procedimientos descritos en la patente Norteamericana N° 2.998.410 la melamina altamente metilolada, que se
25 forma al principio, debe aislarse y secarse hasta un contenido

de agua inferior al 20% antes de que en una etapa subsiguiente pueda eterificarse. La metilolmelamina debe adicionarse después de la metilolación con agua adicional para que pueda separarse en los dispositivos usuales. El procedimiento es antieconómico y su rendimiento de espacio-tiempo es malo.

5

En el procedimiento de la Patente Norteamericana N° 2.998.411, el pH aumenta durante la metilolación a 8 - 11 debido a la continua adición de catalizador básico. La metilolamina así obtenida debe separarse y si ha de ser eterificada en una sola etapa, debe secarse. Si la metilolmelamina no se seca, es preciso llevar a cabo una eterificación en dos etapas, siendo necesaria en la primera etapa de eterificación normalmente la aplicación de un medio de arrastre, como xilol o toluol.

10

En el procedimiento descrito en la Patente británica N° 674.948 para la fabricación de metilolmelaminas sustancialmente monoméricas, eterificadas con metilo, la melamina se somete a metilolación con 6 a 9 moles de formaldehído acuoso a 50 - 80°C en el menor tiempo posible, por ejemplo 40 minutos, y subsiguientemente la mezcla reactiva sin aislar la metilolmelamina se eterifica con metanol en presencia de un ácido fuerte. Sin embargo, las resinas de melamina fabricadas según este procedimiento a 25°C y con un contenido de sólidos del 95% en peso son altamente viscosas y tienen una viscosidad superior a 1000 Pa.s.

20

25

Los procedimientos conocidos hasta ahora para la fabri-

cación de metilolmelaminas sustancialmente monoméricas, eterificadas con metilo, requieren ya sea una engorrosa aislación intermedia o una deshidratación por lo menos parcial de la metilolmelamina o bien se obtienen solamente metilolmelaminas eterificadas con metilo altamente viscosas si se trabaja sin aislación intermedia de la metilolmelamina. Las dificultades de los procedimientos anteriores se deben a que la melamina altamente metilolada, que se precipita durante la metilolación, tiene como consecuencia que la materia prima se vuelve cada vez más difícil de revolver, de modo que se hace necesario diluir la suspensión y efectuar a continuación la aislación de la metilolmelamina.

Si, para obtener un material que aún puede agitarse, se prescinde de una metilolación total, entonces se obtienen como productos finales metilolmelaminas altamente viscosas, eterificadas con metilo, puesto que grupos amino libres de las metilolmelaminas no totalmente metiloladas se condensan con referencia con grupos metilol formando fracciones de resinas de peso molecular más alto y con una viscosidad correspondientemente alta.

Se ha propuesto también un procedimiento para la fabricación de metilolmelaminas sustancialmente monoméricas, eterificadas con metilo, de baja viscosidad (solicitud de patente Alemana P 27 16 006.1), en el cual la melamina y el formaldehído en una relación molar de 1 : 6,2 a 1 : 8 se hace reaccionar en

presencia de un catalizador básico en una mezcla de reacción que contiene 10 a 40% en peso de agua y 40 a 20% en peso de metanol, a temperaturas de 40 a 60°C, formándose en una suspensión de metilolmelamina, y a continuación se eterifica en presencia de un
 5 total de 15 a 30 moles de metanol por mol de melamina a temperaturas de 25 a 50°C en presencia de un ácido fuerte. En este procedimiento, en el caso de cantidades de material de partida más grandes, debido a la temperatura relativamente baja durante la metilolación, pueden surgir problemas en la evacuación del calor
 10 de reacción.

Por eso, el objeto del presente invento reside en evitar las desventajas de los procedimientos anteriores para la preparación de metilolmelaminas sustancialmente monoméricas, eterificadas con metilo, que contienen por mol de melamina arriba
 15 de 5 moles de formaldehído y arriba de 4 moles de grupos metilol eterificados con metilo y con un contenido de sólidos de por lo menos 95% en peso a 25°C tienen una viscosidad inferior de 20 Pa.s. En especial, en el procedimiento según el presente invento se trataba de obtener durante la metilolación una suspensión
 20 de metilolmelaminas altamente metiloladas que se puede agitar bien y que sin aislar o secar las metilolmelaminas puede eterificarse inmediatamente después en el mismo recipiente en una sola etapa y sin empleo de un medio de arrastre.

Según el presente invento para lograr este objeto, la
 25 melamina se somete a metilolación con una solución acuosa de formalina

que contiene entre 30 y 50% en peso de formaldehído y que ha sido ajustada a un pH de 6,7 a 7,3, en una relación molar de 1 : 6,5 a 1:8 durante 1-1/2 a 5 horas a 50 - 85°C y la suspensión así obtenida, que se puede agitar bien, de metilolmelamina se ete-
5 rifica con 15 a 30 moles de metanol por mol de melamina a temperaturas comprendidas entre 30 y 60°C en presencia de un ácido fuerte.

El procedimiento según el presente invento es preferentemente apto para la obtención de metilolmelaminas sustan-
10 cialmente monoméricas, eterificadas con metilo que por mol de melamina contienen arriba de 5,5 moles de formaldehído y 4,3 a 5,1 moles de grupos metilol eterificados con metilo.

En el procedimiento según el presente invento se emplea formaldehído en forma de las usuales soluciones acuosas de
15 formalina que contienen entre 30 y 50% en peso de formaldehído y que para su estabilización pueden contener hasta 12% en peso de metanol. Cuanto más pequeño es el contenido de metanol en la solución de formalina, tanto menos viscosos son los productos finales que se obtienen normalmente.

20 Eventualmente pueden emplearse también mezclas de soluciones acuosas de formaldehído de bajo porcentaje y paraformaldehído. Por mol de melamina deben estar presentes 6,5 a 8 moles, preferentemente 7 a 7,5 moles, de formaldehído.

Las soluciones de formaldehído, que contienen arriba de
25 50% en peso de formaldehído, se emplean debido a su baja estabilidad,

solamente para aplicaciones especiales. Las metilolmelaminas producidas con las mismas según el presente invento, son propensas, en especial en el caso de cantidades más grandes, de material de partida, debido a la falta de agua como diluyente a la formación de costras sobre las paredes del recipiente.

Según el presente invento, la solución acuosa de formalina, antes de ser reunida con melamina, se ajusta a un pH de 6,7 a 7,3. Para tal ajuste del pH pueden emplearse compuestos orgánicos y/o inorgánicos de reacción básica, como, por ejemplo, hidróxidos alcalinos, como el hidróxido de sodio o potasio, carbonatos alcalinos o carbonatos de hidrógeno-álcali como por ejemplo el carbonato de sodio o de potasio, el carbonato de hidrógeno-sodio o de hidrógeno-potasio, fosfatos alcalinos secundarios como, por ejemplo, el fosfato de hidrógeno-disodio, boratos de álcali, aminas orgánicas como la trietilamina, por ejemplo la trietilamina, tripropilamina y tributilamina. Para el ajuste del pH de la solución de formaldehído se emplea preferentemente bórax, puesto que de esta manera se obtienen suspensiones de metilolmelaminas altamente metiloladas que tienen una viscosidad particularmente baja y por ende pueden revolverse particularmente bien.

Para ajustar el pH de la solución de formaldehído a valores de 6,7 a 7,3, se necesitan normalmente 0,01 a 1% en peso del compuesto que reacciona básicamente, con referencia al peso del formaldehído presente en la solución de formaldehído.

La cantidad necesaria de compuesto básico depende, desde luego, del tenor en ácido de la solución de formaldehído. La solución de formaldehído empleada debe contener la cantidad más baja posible de ácido fórmico, o sea por regla menos de 0,1% en peso de ácido fórmico.

Soluciones de formaldehído con un contenido inferior a 0,01% en peso de ácido fórmico (presentando la solución de formalina por ejemplo un pH de 3,4 a 3,5) dan resultados particularmente buenos. Para ajustar el pH puede emplearse también una mezcla de diferentes sustancias que reaccionan básicamente. La solución acuosa de formaldehído ajustada a un pH de 6,7 a 7,3, se mezcla con la melamina en una relación molar melamina : formaldehído = 1 : (6,5 hasta 8) y se calienta bajo agitación a una temperatura de 50 a 80°C pasando la melamina a solución.

La metilolación se lleva a cabo a temperaturas de 50 a 85°C, preferentemente 65 a 75°C, en un lapso de 5 a 1-1/2 horas, preferentemente 3 a 2 horas, agitándose el material de partida. Como la metilolación a baja temperatura requiere un tiempo de reacción más largo y a la inversa el grado de metilolación deseado a una temperatura de reacción más alta se logra ya después de un tiempo más breve, hay que determinar el punto final de la metilolación por ensayos previos. Para este fin puede partirse de que son iguales relaciones molares melamina : formaldehído la viscosidad de las metilolmelaminas sustancialmente monoméricas, eterificadas con metilo, disminuye, si la viscosi-

dad de la suspensión acuosa de las metilolmelaminas aumenta.

Como la suspensión acuosa de las metilolmelaminas en el curso de la metilolación se torna gradualmente más viscosa, el punto final de la metilolación debe seleccionarse de modo que
5 la metilolmelamina se produzca sin formación de bordes y costras y pase por completo en solución durante la eterificación.

Para la agitación del material de partida para la reacción se emplea convenientemente un agitador próximo al borde,
10 vale decir un agitador que actúa también en la proximidad de toda la pared del recipiente cubierta por el líquido, pues con ello se evita la formación de costras sobre la pared del recipiente. Tales costras, una vez formadas, son difíciles o imposibles de eterificar con metanol. Son agitadores apropiados,
15 por ejemplo, los agitadores de ancla o gancho que han sido adaptados en cuanto a su forma a la del recipiente.

Según el procedimiento de acuerdo con el presente invento se obtiene una suspensión de melamina altamente metilolada bien agitable que subsiguientemente puede eterificarse con metanol
20 en el mismo recipiente de reacción, sin necesidad de aislar la metilolmelamina o de efectuar un secado intermedio.

Para la eterificación se agrega a la suspensión obtenida metanol en una cantidad tal que por mol de melamina estén presentes en total 15 a 30 moles de metanol. La eterificación se
25 lleva a cabo bajo agitación a temperaturas de 30 a 60°C; pre-

ferentemente 35 a 45°C, en presencia de 0,5 a 10% en peso, preferentemente 1 a 5% en peso, de un ácido fuerte, referidos al peso de los componentes iniciales melamina y formaldehído. Si la eterificación con metanol se efectúa a una temperatura más
5 baja que la metilolación, entonces es conveniente enfriar la suspensión de metilolmelamina hasta la temperatura de la eterificación recién después de la adición del metanol, pues de esta manera queda asegurada la posibilidad de agitar el material de partida también bajo condiciones menos favorables.

10 Son ácidos fuertes apropiados los ácidos minerales como por ejemplo, el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico, el ácido fosfórico, los ácidos carboxílicos como, por ejemplo, el ácido tricloroacético, o los ácidos sulfónicos como, por ejemplo, el ácido p-toluensulfónico. Pueden emplearse también
15 mezclas de ácidos fuertes. Preferentemente se emplea el ácido nítrico. Según las condiciones de reacción, la eterificación queda completada después de 20 minutos o hasta un máximo de 3 horas. Terminada la eterificación se ha obtenido una solución límpida.

20 Como etapa final, se elabora el conjunto de componentes de manera que se neutraliza o se ajusta a un valor débilmente alcalino conocida, vale decir, por ejemplo, con carbonato de sodio o potasio, hidróxido de sodio o potasio y el exceso de metanol, junto con el agua contenida en la mezcla de reacción, se elimina
25 por destilación bajo presión reducida. Completada la eliminación

dé los componentes volátiles, la resina de melamina se filtra para separar las sales, por ejemplo, sobre kieselgur.

Las metilolmelaminas sustancialmente monoméricas, eterificadas con metilo, preparadas según el procedimiento del presente invento, tienen con un contenido de sólidos de por lo menos 95% en peso a 25°C una viscosidad inferior a 20 Pa.s.

Sin embargo, resinas de melamina de tan baja viscosidad se obtienen solamente si por mol de melamina se emplean por lo menos 6,5 moles de formaldehído, cuyo pH ha sido ajustado a 6,7 - 7,3. Si se emplea menos de 6,5 moles de formaldehído por mol de melamina, se obtienen metilolmelaminas, que tienden a formar bordes y costras y, además, debido a la condensación de productos intermedios incompletamente metilolados, se producen resinas de melamina de viscosidad más alta. Metilolmelaminas particularmente favorables para el medio ambiente, que causan una escasa contaminación de aguas servidas y aire evacuado, se obtienen con una relación molar de melamina : formaldehído = 1 : (7 hasta 7,5). El empleo de más de 8 moles de formaldehído por mol de melamina suministra productos que en comparación con los productos fabricados dentro de las relaciones molares reivindicadas no presentan propiedades mejoradas, pero, en cambio, debido a la cantidad innecesariamente grande de formaldehído, causan la contaminación del medio ambiente. Además, debido al mayor contenido de agua, se dificulta la subsiguiente eterificación.

Si la solución acuosa de formaldehído se ajusta antes de

la adición de melamina a valores de pH inferiores a 6,7, entonces se obtienen por condensación metilolmelaminas de mayor peso molecular, que después de la eterificación rinden metilolmelaminas eterificadas con metilo de viscosidad más elevada; valores de pH 5 de la solución de formaldehído superiores a 7,3, conducen ya después de poco tiempo a metilolmelaminas agrumadas, de elevada viscosidad, que son difíciles de agitar y debido a la formación de bordes y costras se eterifican sólo parcialmente. La realización de la metilolación por debajo de 50°C insume mucho tiempo 10 y tiene como resultado una suspensión viscosa de metilolmelamina, la que también es difícil si no imposible de agitar. Una metilolación por arriba de 85°C, si bien da una suspensión muy fluida de metilolmelamina, en la subsiguiente eterificación la misma conduce sin embargo solamente a productos finales viscosos. 15 Después de la adición de la melamina a la solución de formaldehído, cambia el pH de la mezcla de reacción primitiva. Una vigilancia o un ajuste del pH que cambia durante la metilolación no se necesitan en el procedimiento según el presente invento.

Las metilolmelaminas obtenidas como producto intermedio 20 en el procedimiento según el presente invento son, como es usual en la química de resinas de melamina, mezclas de diferentes individuos químicos. Las respectivas composiciones indicadas representan la composición media de las mezclas.

El procedimiento de acuerdo con el presente invento 25 constituye un procedimiento que requiere un solo recipiente, es

sencillo, favorable para el medio ambiente y económico, permite obtener metilolmelaminas sustancialmente monoméricas, eterificadas con metilo, sin emplear un gran exceso de formaldehido, sin agregar un solvente inerte y sin aislamiento y secado intermedio
5 de metilolmelaminas que contienen agua en una eterificación de una sola etapa, sin empleo de un medio de arrastre.

Los productos obtenidos según el procedimiento del presente invento pueden emplearse, por ejemplo, para el acabado de textiles y papel y asimismo para el campo de los
10 productos "High-Solid" de laqueado o barnices en combinación con resinas alquídicas, poliésteres exentos de aceite o resinas de acrilato para producir revestimientos de gran brillo, resistentes a rasguños, con muy buena resistencia a condiciones climáticas, y asimismo como medios de adhesión. Si en la
15 aplicación práctica fuera necesario agregar un solvente, se requieren debido a la baja viscosidad de los productos, sólo pequeñas cantidades de aditivos.

Los ejemplos siguientes sirven para una mejor explicación, del invento. Los datos indicados en porcentajes representan indicaciones en porcentajes en peso.
20

Ejemplo 1

Relación molar melamina : formaldehido : metanol =
1 : 7,4 : 25.

En un matraz de tres cuellos con una capacidad de 4 litros, se agrega a 1139 g de una solución acuosa de formaldehido al
25

39% (pH 3,5) 1 g de bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), estableciéndose un pH de 7. Después de agregar 252 g de melamina, al calentar la mezcla de partida a 65°C bajo agitación con un agitador de gancho se obtiene una solución límpida. A continuación se efectúa la metilolación durante 2-1/2 horas a 65°C, obteniéndose una pasta fácil de agitar. Después de agregar 1600 g de metanol el contenido del matraz se enfría en un lapso de una hora a 40°C y para la eterificación se adiciona con 27 g de ácido nítrico al 55%. Después de interrumpir el calentamiento y el enfriamiento se forma después de aproximadamente una hora una solución límpida que se ajusta enseguida con hidróxido sódico a un pH de 8,5 y se concentra por evaporación bajo vacío de chorro de agua hasta una temperatura interior de 85°C.

Después de filtrar sobre kieselgur se obtiene una metilolmelamina al 95% eterificada con metilo (el contenido de sólidos se calcula en base a la pérdida de peso, que 2 g del producto experimentan durante un calentamiento de una hora a 120°C en una taza de aluminio), que contiene por mol de melamina aproximadamente 5,8 moles de formaldehído y aproximadamente 4,9 moles de grupos metilol eterificados con metilo.

Si el formaldehído empleado para la metilolación se ajusta a un pH de 7 con 0,12 g de hidróxido de sodio en lugar de 1 g de bórax, entonces se obtiene una metilolmela-

mina eterificada con metilo de igual composición que con un contenido de sólidos del 95% tiene una viscosidad de 6,7 Pa.s.

5 Si la metilolación en el Ejemplo que antecede se lleva a cabo con un formaldehído que ha sido ajustado a un pH de 7 con 0,44 g de carbonato de potasio en lugar de 1 g de bórax, entonces se obtiene después de la elaboración una metilolmelamina eterificada con metilo de igual composición que con un contenido de sólidos del 95% tiene una viscosidad
10 de 5,9 Pa.s.

En la metilolación según el Ejemplo 1 con un formaldehído que ha sido ajustado a un pH de 7 con 0,58 g de carbonato de sodio-hidrógeno en lugar de 1 g de bórax, se obtiene después de la eterificación una metilolmelamina eterificada
15 con metilo de igual composición que con un contenido de sólidos del 95% tiene una viscosidad de 4,4 Pa.s.

Ejemplo 2

Relación molar melamina : formaldehído : metanol =
1 : 7,4 : 21.

20 La suspensión acuosa de metilolmelamina obtenida según el Ejemplo 1 se adiciona a 65°C con 1344 g de metanol y, como se describió allí, después de enfriarse a 40°C, se eterifica en presencia de 27 g de ácido nítrico al 55% y se somete a elaboración ulterior.

25 La metilolmelamina al 95% eterificada con metilo, así

obtenida, tiene a 25°C una viscosidad de 9,3 Pa.s y contiene por mol de melamina aproximadamente 5,7 moles de formaldehído y aproximadamente 4,6 moles de grupos metilol eterificados con metilo.

5 Ejemplo 3

Relación molar melamina : formaldehído : metanol =
1 : 6,8 : 25.

10 En un matraz de tres cuellos con una capacidad de 4 litros se agrega a 1046 g de una solución acuosa de formaldehído al 39% (pH 3,7) 1 g de bórax, estableciéndose un pH de 7,1. Después de agregar 252 g de melamina, se obtiene al calentar a 75°C bajo agitación con un agitador de gancho una solución límpida. A continuación se efectúa una metilolación de 2 horas a 75°C, obteniéndose una pasta fácil de agitar. Después de agregar 1600 g de metanol, el contenido del matraz se enfría en un lapso de una hora a 40°C y para la eterificación se adiciona con 27 g de ácido nítrico al 55%. La solución límpida, producida al cabo de una eterificación aproximadamente de dos horas, se somete a elaboración ulterior como se describe en el Ejemplo 1.

25 La metilolmelamina al 95% eterificada con metilo, así obtenida, tiene a 25°C una viscosidad de 3,9 Pa.s y contiene por mol de melamina aproximadamente 5,7 moles de formaldehído y aproximadamente 4,7 moles de grupos metilol eterificados con metilo.

Ejemplo 4

Relación molar melamina : formaldehído : metanol =

1 : 8 : 25.

En un matraz de tres cuellos con una capacidad de 4 litros se agrega 1231 g de una solución acuosa de formaldehído al 39% (pH 3,7) 1 g de boráx, estableciéndose un pH de 7. Después de agregar 252 g de melamina, el contenido del matraz se mezcla, como se describió en el Ejemplo 3, durante 2 horas a 75°C y luego, también como se describió allí, se eterifica y se elabora. La metilolmelamina al 95% eterificada con metilo, así obtenida, tiene a 25°C una viscosidad de 5,6 Pa.s y contiene por mol de melamina aproximadamente 5,9 moles de formaldehído y aproximadamente 4,6 moles de grupos metilol eterificados con metilo.

Ejemplo 5

Relación molar melamina : formaldehído : metanol =

1 : 7,4 : 25.

En un matraz de tres cuellos con una capacidad de 4 litros se agrega a 1139 g de una solución acuosa de formaldehído al 39% (pH 3,5) 0,6 g de bórax, estableciéndose un pH de 6,9. Después de agregar 252 partes en peso de melamina, el contenido del matraz se calienta bajo agitación con un agitador de gancho a 75°C, obteniéndose una solución límpida. Al cabo de una metilolación de 2-1/2 horas a 75°C, el contenido del matraz se adiciona con 1600 g de metanol y se somete a elaboración ul-

terior, como en el Ejemplo 1.

La metilolmelamina al 95% eterificada con metilo tiene a 25°C una viscosidad de 9,5 Pa·s y contiene por mol de melamina aproximadamente 5,6 moles de formaldehído y aproximadamente 4,5 moles de grupos metilol eterificados con metilo.

Ejemplo 6

Relación molar melamina : formaldehído : metanol =
1 : 7,4 : 25.

En un matraz de tres cuellos con una capacidad de 4 litros se agrega a 1139 g de una solución acuosa de formaldehído al 39% (pH 3,9), que para su estabilización contiene 80 g de metanol, 1,1 g de boráx, estableciéndose un pH de 7,2. Después de agregar 252 g de melamina, el contenido del matraz se calienta bajo agitación con un agitador de gancho a 75°C, obteniéndose una solución límpida. Al cabo de una metilolación de 2-1/2 horas se obtiene una pasta muy miscible que después de agregar 1520 g de metanol se elabora como se describe en el Ejemplo 1.

Como producto final se obtiene una metilolmelamina al 95% eterificada con metilo, que a 25°C tiene una viscosidad de 8,3 Pa·s y por melamina contiene aproximadamente 5,8 moles de formaldehído y aproximadamente 4,7 moles de grupos metilol eterificados con metilo.

Ejemplo 7

Relación molar melamina : formaldehído : metanol =

1 : 7,4 : 25.

En un matraz de tres cuellos con una capacidad de 4 litros se agrega a 987 g de una solución acuosa de formaldehído al 45% (pH 3,5) 1 g de bórax, estableciéndose un pH de 7,1. Después de agregar 252 g de melamina, se obtiene al calentar a 75°C bajo agitación con un agitador de gancho primero una solución límpida, después de una metilolación de dos horas a 75°C una pasta de metilolmelamina bien agitable, que después de agregar 1600 g de metanol se elabora como se describe en el Ejemplo 1.

La metilolmelamina al 95% eterificada con metilo tiene a 25°C una viscosidad de 2,3 Pa·s y contiene por mol de melamina aproximadamente 5,9 moles de formaldehído y aproximadamente 4,9 moles de grupos metilol eterificados con metilo.

Ejemplo 8

Relación molar melamina : formaldehído : metanol =

1 : 7,4 : 25.

En un matraz de tres cuellos con una capacidad de 4 litros se agregan a 1269 g de una solución acuosa de formaldehído al 35% (pH 3,7) 1,8 g de bórax, estableciéndose un pH de 7,3. Después de agregar 252 g de melamina se efectúa la metilolación bajo agitación con un agitador de gancho durante 2 horas a 75°C. La pasta de metilolmelamina fácil de agitar así obtenida, se elabora después de agregar 1600 g de metanol como se describe en el Ejemplo 1.

Como producto final se obtiene una metilolmelamina al

95% eterificada con metilo que a 25°C tiene una viscosidad de 7,7 Pa·s y contiene por mol de melamina aproximadamente 5,7 moles de formaldehído y aproximadamente 4,5 moles de grupos metilol eterificados con metilo.

5

Ejemplo 9

Relación molar melamina : formaldehído : metanol =

1 : 7,4 : 21.

10

En un matraz de tres cuellos con una capacidad de 4 litros se agrega a 1139 g de una solución acuosa de formaldehído al 39% (pH 3,1) 1 g de bórax, estableciéndose un pH de 6,7. Después de agregar 252 g de melamina el contenido del matraz se calienta bajo agitación con un agitador de gancho a 75°C, obteniéndose una solución límpida. Después de una metilolación de 2 horas a 75°C el contenido del matraz se adiciona con 1344 g de metanol y se elabora como en el Ejemplo 1.

15

La metilolmelamina al 95% eterificado con metilo tiene a 25°C una viscosidad de 9,6 Pa·s y contiene por mol de melamina aproximadamente 5,8 moles de formaldehído y aproximadamente 4,6 moles de grupos metilol eterificados con metilo.

20

Cuando no hay otras indicaciones en los ejemplos que anteceden, el contenido en metanol de las soluciones de formaldehído empleadas era inferior a 1% en peso.

25

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 la fabricación de metilolmelaminas sustancialmente monómeras, eterificadas con metilo, que
5 contienen por mol de melamina arriba de 5 moles de formaldehido y arriba de 4 moles de grupos metilol eterificados con metilo y que con un contenido de sólidos de por lo menos 95% en peso a 25°C tienen una viscosidad inferior a 20 Pa.s, caracterizado porque la melamina se somete a metilolación con una solución
10 acuosa de formalina que contiene entre 30 y 50% en peso de formaldehido y que ha sido ajustada a un pH de 6,7 a 7,3, en una relación molar de 1 : 6,5 a 1 : 8 durante 1-1/2 a 5 horas a 50 - 85°C y la suspensión así obtenida de metilolmelamina se eterifica con 15 a 30 moles de metanol por mol de melamina
15 a temperaturas comprendidas entre 30 y 60°C en presencia de un ácido fuerte.

2. procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean melamina y formaldehido en una relación molar de 1 : 7 hasta 1 : 7,5.

20 3. procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el pH de la solución de formalina se ajusta con bórax.

4. procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la metilolación se lleva a cabo
25 a temperaturas de 65 a 75°C.

mE

5. procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la metilolación se lleva a cabo en un lapso de 2 a 3 horas.

5 6. procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la eterificación se lleva a cabo a temperaturas de 35 a 45°C.

10 7. procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque para la eterificación se emplea como ácido fuerte el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico, el ácido nítrico, el ácido fosfórico, el ácido tricloroacético y/o el ácido toluensulfónico.

8. procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque en la eterificación se emplea como ácido fuerte el ácido nítrico.

15 9. procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la suspensión de metilolmelamina obtenida en la metilolación se eterifica en el mismo recipiente sin aislación y sin secado intermedio de la metilolmelamina.

20 10. procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque terminada la metilolación se lleva a cabo un enfriamiento hasta la temperatura de eterificación recién después de la adición de metanol.

25 11. Procedimiento para la fabricación de metilolmelaminas sustancialmente monómeras, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 12/11/1979

CASELLA AKTIENGESELLSCHAFT

J. A. GÓMEZ ACEBO Y POMBO

p. p. Firmado: Alejandro Calle López

m/e