



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤① Int. Cl.³: C 08 G 12/40

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein



⑫ FASCICULE DU BREVET A5

⑪

631 469

②① Numéro de la demande: 5615/78

②② Date de dépôt: 23.05.1978

③③ Priorité(s): 24.05.1977 GB 21751/77

②④ Brevet délivré le: 13.08.1982

④⑤ Fascicule du brevet
publié le: 13.08.1982

⑦③ Titulaire(s):
British Industrial Plastics Limited, Manchester M3
(GB)

⑦② Inventeur(s):
Dennis Henry Ogden, Wolverhampton/Staffs
(GB)
George Inverarity, Kingswinford/W. Midlands
(GB)

⑦④ Mandataire:
Kirker & Cie, Genève

⑤④ Procédé de préparation d'une résine amino-formaldéhyde.

⑤⑦ On fait réagir un composé aminé avec du formaldéhyde ou du paraformaldéhyde, en phase liquide, à une température supérieure à 60°C; la phase liquide est assurée par la présence, en proportion mineure, d'un modificateur de réaction qui est un composé capable de participer à la réaction mentionnée et capable de modifier le mélange de réactifs afin de le rendre liquide à la température de réaction.

On limite ainsi la présence indésirable d'eau dans le mélange réactionnel.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'une résine aminoformaldéhyde caractérisé en ce qu'on fait réagir un composé aminé avec du formaldéhyde ou du paraformaldéhyde, en phase liquide, à une température supérieure à 60 °C, la phase liquide étant assurée par la présence en proportion mineure d'un modificateur de réaction qui est un composé capable de participer à la réaction mentionnée et capable de modifier le mélange de réactifs afin de le rendre liquide à la température de réaction.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la réaction se déroule à une température variant entre 70 et 115 °C.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la proportion molaire du modificateur de réaction ne dépasse pas 20 moles %.

4. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3 caractérisé en ce que la quantité d'eau présente dans le mélange réactif total ne dépasse pas 6 % du poids du mélange total.

5. Procédé selon les revendications précédentes, caractérisé en ce que le modificateur de réaction est un composé qui, quand il est mélangé à un des réactifs, abaisse le point de fusion de ce réactif à une température inférieure ou égale à la température de réaction, le mélange de modificateur de réaction et d'un réactif pouvant être utilisé comme solvant pour les autres réactifs.

6. Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce que le modificateur de réaction est de l'éthylène urée et le réactif avec lequel il est mélangé, est de l'urée.

7. Procédé selon la revendication 5 ou 6 caractérisé en ce que le mélange de modificateur de réaction et réactif donne un liquide de pH supérieur à 8 à une température de 60 °C; on dissout l'autre réactif à un pH supérieur à 8; le pH du système liquide est ensuite abaissé en dessous de 7 afin de permettre une réaction de condensation; la réaction se termine en élevant le pH au dessus de 8 et en refroidissant le mélange.

8. Procédé selon la revendication 1, 2, 3 ou 4 caractérisé en ce que le modificateur de réaction est un liquide dans lequel les autres réactifs sont solubles; cette solution de réactifs pouvant servir de solvant pour plus de réactifs.

9. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que le modificateur de réaction est un alcool polyhydroxylé.

10. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que le modificateur de réaction est du diéthylène glycol.

11. Procédé selon la revendication 8, 9 ou 10 caractérisé en ce qu'une quantité initiale de composé aminé et du paraformaldéhyde sont dissous dans le modificateur de réaction à un pH neutre ou alcalin; une quantité en sus d'un des réactifs puis de l'autre sont alors dissous dans cette solution à une température élevée; la réaction finale se déroule à une température élevée.

12. Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que la quantité en sus de réactif est dissoute à une température variant entre 90 et 110 °C.

13. Procédé selon la revendication 11 ou 12 caractérisé en ce que la quantité en sus du composé aminé est dissoute avant la quantité en sus de paraformaldéhyde.

14. Procédé selon l'une des revendications 8 à 13 caractérisé en ce que le composé aminé l'urée, la mélamine et/ou la benzoguanamine, la réaction finale se déroule dans des conditions acides quand le composé aminé est uniquement de l'urée, et dans des conditions alcalines en présence d'un des autres composés.

15. Procédé selon la revendication 1, 2, 3 ou 4 caractérisé en ce que le modificateur de réaction est un composé qui a réagi avec l'un des réactifs pour former un liquide dans lequel plus de réactifs sont dissous pour donner le mélange réactif.

16. Procédé selon la revendication 15 caractérisé en ce que le modificateur de réaction est un composé qui a réagi avec le

paraformaldéhyde dans des conditions alcalines pour donner le liquide mentionné.

17. Procédé selon la revendication 16 caractérisé en ce que le modificateur de réaction est un glycol.

18. Procédé selon la revendication 16 caractérisé en ce que le modificateur de réaction est du diéthylène glycol.

19. Procédé selon une des revendications 15 à 18 caractérisé en ce que le composé aminé est de l'urée, de la mélamine et/ou de la benzoguanamine; la réaction de condensation pour produire la résine mentionnée se déroule dans des conditions acides si le composé aminé est uniquement de l'urée, dans des conditions alcalines en présence d'un des deux autres composés.

Cette invention se rapporte à la fabrication de résines amino-formaldéhyde.

Le procédé commercial usuel pour la fabrication de résines amino-formaldéhyde, telles que les résines urée-formaldéhyde, consiste dans la réaction de, par exemple, l'urée avec du formaldéhyde dans un système aqueux, à une température de 60 à 90 °C.

Le produit obtenu ainsi, contiendra une grande quantité d'eau, qui, dans des nombreux cas, devra être éliminée.

De ce fait, la fabrication de poudres à mouler à partir de ces résines, demandera un long processus dans lequel un grand volume d'eau devra être éliminé.

On a préparé des mousses d'élasticité supérieure à partir de résines urée-formaldéhyde contenant peu d'eau. Ces mousses sont utilisées, par exemple, pour l'isolation (cf demande de brevet G-B No. 51 269/77).

La réaction d'alcools polyhydroxylés avec du méthylol urée, des méthyl éthers, ou du diméthyl thiourée, pour donner un liquide clair et visqueux a déjà décrite (Brevet US No. 1 985 937).

On peut faire réagir de l'urée avec du glycol; le produit de réaction est condensé avec du formaldéhyde pour donner un produit résineux (Brevet US No. 1 986 067).

On peut obtenir un polyéther urée en faisant réagir du formaldéhyde avec du glycol; on obtient ainsi un hémiformaldéhyde qu'on fait réagir avec de l'urée ou de la thiourée (cf UK Patent 1 107 245). Cependant, dans chacun de ces procédés cités ci-dessus, le produit final est un matériel contenant une proportion élevée de glycol; il a des propriétés totalement insatisfaisantes si on veut l'utiliser comme remplacement des résines modernes urée-formaldéhyde ou mélamine-formaldéhyde.

On a proposé également (Demande de brevet G-B No. 1 390 370), de préparer les résines amino-formaldéhyde en faisant réagir, en l'absence de solvant, de l'urée ou de la thiourée, du paraformaldéhyde et de l'hexaméthylène tétramine dans un rapport molaire variant entre 1:1, 1:0,01 et 1:25:0,2. Cette méthode présente de nombreuses difficultés du fait qu'il est presque impossible, en phase solide, de contrôler la réaction; on obtient un produit final qui n'est pas vraiment satisfaisant.

Cette invention a, comme premier objectif, la mise au point d'une méthode de préparation de résines amino-formaldéhyde contenant moins d'eau que dans le système aqueux conventionnel, mais évitant cependant les difficultés associés à la réaction en phase solide.

Selon cette invention on fait réagir un composé aminé avec du formaldéhyde ou du paraformaldéhyde à une température supérieure à 60 °C, en phase liquide; la phase liquide est assurée par la présence en proportion mineure d'un modificateur de réaction qui est un composé capable de participer à la réaction mentionnée et capable de modifier le mélange de réactifs afin de le rendre liquide à la température de réaction.

La température de réaction préférentielle varie entre 70 °C et 115 °C.

Le terme de «proportion mineure» signifie que la quantité de modificateur de réaction est plus petite que la quantité chimiquement équivalente à l'un ou l'autre des réactifs. La quantité préférentielle de modificateur de réaction ne dépasse pas 20 moles % du mélange réactif.

On peut omettre l'eau, lors de l'application de cette méthode; si on en rajoute, la quantité d'eau présente dans le mélange réactif (à l'exclusion de l'eau formée lors de la réaction de condensation) ne doit pas dépasser 6% du poids du mélange total.

Le modificateur de réaction est un composé qui, à la fin de la réaction, fera partie de la résine produite; on doit donc l'utiliser avec parcimonie et en tout cas dans des quantités qui ne modifieront pas fondamentalement les propriétés de la résine finale. La fonction du modificateur de réaction est de rendre le mélange réactif liquide à la température de réaction, afin que celui-ci puisse se dérouler en phase liquide.

On peut remplir cette fonction, entre autre, en formant un mélange avec le modificateur de réaction et l'un des réactifs afin d'abaisser le point de fusion du réactif à une température inférieure ou égale à la température de réaction; ce mélange est alors utilisé comme liquide dans lequel l'autre réactif peut être dissout à une température égale ou légèrement inférieure à celle de réaction. Par exemple, dans le procédé qui utilise l'urée et le paraformaldéhyde comme réactifs pour la préparation de la résine, on mélange l'urée avec de la méthylène urée; on dissout alors le paraformaldéhyde dans ce mélange liquéfié. On ne peut pas utiliser uniquement l'urée car son point de fusion est trop élevé (132 °C) et elle se décompose lors de la fusion.

On peut également modifier chimiquement un des réactifs afin de le rendre liquide; on y dissout alors l'autre réactif. Par exemple, quand on utilise l'urée et le paraformaldéhyde comme réactifs, on fait réagir le paraformaldéhyde avec un glycol, tel que le diéthylène ou le dipropylène glycol, dans des conditions alcalines, pour former un liquide visqueux. On acidifie la solution et on y dissout l'urée et du paraformaldéhyde en sus, pour former le mélange réactif.

Un autre méthode consiste à rendre le glycol alcalin; on y dissout ensuite une certaine quantité d'urée et de paraformaldéhyde. On obtient un plus large volume de liquide dans lequel on peut dissoudre de l'urée et du paraformaldéhyde en sus. Le mélange peut être acidifié et réagir partiellement après la première étape, mais on doit de nouveau le rendre alcalin pour y dissoudre le reste de l'urée et du paraformaldéhyde. La réaction finale est complétée en acidifiant le mélange total et en le chauffant à 70–115 °C. Il faut noter qu'il est impossible d'utiliser assez de glycol pour dissoudre en une fois tout le paraformaldéhyde et l'urée, et d'obtenir le produit final avec une faible proportion de glycol. Le glycol est donc utilisé pour modifier la quantité initiale de réactifs; on obtient un liquide dans lequel le restant des réactifs peut être dissout.

Les méthodes ci-dessus ont été illustrées par des exemples de fabrication de résines urée-formaldéhyde, mais on peut utiliser ces mêmes techniques pour fabriquer d'autres résines amino-formaldéhyde telles que mélamine-formaldéhyde, en choisissant les produits adéquats.

Des résines utiles peuvent être préparées selon ces techniques à partir de mélamine de benzoguanamine et d'un mélange de composés aminés comme l'urée/mélamine ou urée/benzoguanamine.

Si on utilise l'urée comme composé aminé, il est préférable d'accélérer la réaction de condensation finale en acidifiant le mélange réactif; si on utilise de la mélamine ou de la benzoguanamine, la réaction se déroule si rapidement qu'il n'est pas nécessaire d'acidifier.

On remarque, en comparant l'urée et la mélamine, que la mélamine est moins soluble mais plus réactive. Il faut alors utili-

ser une proportion molaire plus grande de modificateur de réaction par rapport à la mélamine que dans le cas de l'urée.

Il faut noter que quand on spécifie la proportion molaire de modificateur de réaction dans les exemples, on utilise une proportion plus basse en présence d'urée, un peu plus haute en présence de triazine et très haute quand la mélamine est le seul composé aminé. Dans tous les cas, cependant, la quantité de modificateur de réaction doit être plus petite que l'équivalent molaire correspondant à la quantité de composé aminé total, les deux composés aminés étant considérés comme un seul, si on utilise un mélange.

D'autres composés peuvent être ajoutés au mélange réactif; pour préparer une mousse à partir de résine urée-formaldéhyde, il est utile d'ajouter de la résine mélamine-formaldéhyde partiellement réactive, de poids moléculaire bas; cela améliore les propriétés de couche fine de la résine.

L'invention est décrite ci-dessous, illustrée par des exemples.

Exemple 1

Cet exemple décrit la préparation de la résine à partir de l'urée, le diéthylène glycol et le paraformaldéhyde.

Les quantités des différents réactifs sont présentées dans le tableau 1. On spécifie si c'est la première ou deuxième addition d'urée et de paraformaldéhyde.

Tableau 1

Quantité de réactif (g)	Réactif	Moles
1060	diéthylène glycol	10
660 (1ère addition)	91 % paraformaldéhyde (aqueux)	= 20 moles de formaldéhyde
660 (1ère addition)	urée	10
473	BL35* (M/F résine ex BIP)	
1190 (2ème addition)	91 % paraformaldéhyde (aqueux)	= 36 moles de formaldéhyde
1200 (2ème addition)	urée	20
ajustements du pH:	— 70 TW d'hydroxyde de sodium	
	60 % w/w sulphamate d'ammonium aqueux	

*BL 35 est une mélamine formaldéhyde partiellement condensée de poids moléculaire bas.

On mélange les premières parts de diéthylène glycol et de paraformaldéhyde et on chauffe en agitant continuellement; le pH du mélange est ajusté à 9½ avec de l'hydroxyde de sodium. Après 20 minutes le paraformaldéhyde s'est dissout dans le glycol; la température est de 68 °C. On ajuste le pH à 5½ en ajoutant 2½ ml de sulphamate d'ammonium; on arrête de chauffer. On ajoute peu à peu la première part d'urée pendant 15 minutes; elle se dissout dans le mélange liquide avec une élévation de la température à 105 °C. On maintient cette température pendant 60 minutes puis on laisse le mélange se refroidir jusqu'à 85 °C; à ce moment le pH est ajusté à 9½ en ajoutant de l'hydroxyde de sodium.

On chauffe doucement pour maintenir la température à 85 °C, et on rajoute peu à peu la résine BL 35 pendant 15 minutes; on laisse le mélange reposer pendant 65 minutes, tout en maintenant la température autour de 86–88 °C. La deuxième part de paraformaldéhyde est ajoutée pendant 50 minutes, à la même température, en maintenant le pH à 8½–9 avec de l'hydroxyde de sodium; on rajoute la deuxième part d'urée pendant 50 minutes, dans les mêmes conditions de température et de pH. Le mélange réactif est laissé reposer pendant 15 minutes, pour permettre la dissolution des solides.

On commence la réaction de condensation en abaissant le pH à 5 avec du sulphamate d'ammonium; on laisse la réaction se dérouler pendant 40 minutes puis on la stoppe en élevant de

nouveau le pH par addition d'hydroxyde de sodium; la température de réaction est de 88 °C. Le mélange est refroidi et laissé reposer: on obtient une résine liquide à basse teneur d'eau, d'une viscosité de 700 poises à 24 1/2 °C.

La résine ainsi produite convient particulièrement bien pour la fabrication de mousse rigide urée-formaldéhyde; on peut l'utiliser également pour la fabrication de poudres pour moulure. Notons que le mélange réactif est continuellement agité pendant toute la réaction décrite ci-dessus.

L'eau ajoutée pendant la préparation de cette résine, provient des 91 % de paraformaldéhyde uniquement. La quantité totale d'eau ajoutée représente 110 g (approximativement 3,3 % du poids total de tous les réactifs).

Exemples 2, 3 et 4

Ces exemples sont comparables; ils illustrent comment cette invention a facilité la préparation de résines. Exemple 2 est un essai de préparation de résine à faible teneur d'eau, à partir d'urée, de paraformaldéhyde et d'hexamine. Exemple 3 est une préparation similaire; on y ajoute, cependant, de l'eau pour faciliter le contrôle de la réaction. Exemple 4 illustre la préparation de la résine selon l'invention. Les procédés réalisés dans ces exemples sont présentés sous forme de tableau.

Tableau II

Réactif	Quantité (gm)	Moles
Urée	240	4
Paraformaldéhyde (91 %)	198 (y compris 18 gm H ₂ O)	= 6 moles de formaldéhyde
Hexamine	28	0,2
Sulphamate d'ammonium	11,4	0,1

(Teneur totale d'eau dans le mélange réactif = 5,5 % du poids)

Tableau IIA

Durée (minutes)	Procédure expérimentale	Notes
	Température du bain-marie des récipients de réaction	
0	85–90 °C	on verse dans le récipient de réaction l'urée, paraformaldéhyde hexamine, déjà mélangé à froid
5	85–90 °C	le mélange sec commence à devenir humide
17	85–90 °C	mélange forme une pâte épaisse, à peine agitable.
20	85–90 °C	On peut agiter le mélange mais présence de particules solides non-dissoutes. On ajoute le sulphamate d'ammonium; on agite
26	85–90 °C	la réaction échappe au contrôle; le mélange mousse soudainement, la température s'élève à 105 °C; la résine est détériorée

En conclusion, ce procédé de préparation est inutilisable.

Exemple 3

Tableau III

Réactif	Quantité (gm)	Moles
Urée	240	4
hexamine	28	0,2
Eau	108	6

Paraformaldéhyde 91 %	198 (y compris 18 gm H ₂ O)	= 6 moles de formaldéhyde
Sulphamate d'ammonium	11,4	0,4

(la teneur totale d'eau dans le mélange réactif représente 21,5 % du poids).

Tableau IIIA

Durée (min.)	Température du mélange (°C)	Notes
0	12	L'urée, l'hexamine et l'eau sont versés dans le récipient de réaction, chauffés et agités (pH 10–11)
15	20	On obtient une solution claire (pH 9,5–10)
30–35	66–80	On ajoute le paraformaldéhyde; sa dissolution et réaction libère de la chaleur. La température est maintenue en dessous de 80 °C; on arrête le bain-marie si nécessaire (pH 7,5–9)
20	40	Addition du sulphamate d'ammonium: réaction légèrement exothermique (2–3 °C); abaissement du pH à 5,5–6.
25	100	On ajuste le pH à 8–9 par addition d'hydroxyde de sodium. La réaction est stoppée. On obtient une résine visqueuse, blanche et opaque qu'on laisse reposer.

Ce procédé est relativement pratique, mais la résine qu'on produit a une forte teneur d'eau.

Exemple 4

Tableau IV

Réactif	Quantité (g)	Moles
Urée	180	3
Ethylène urée hydratée	96 (y compris 10 g H ₂ O)	1
Hexamine	28	0,2
Paraformaldéhyde (91 %)	198 (y compris 18 g H ₂ O)	= 6 moles de formaldéhyde
Sulphamate d'ammonium	11,4	0,1

(teneur totale d'eau dans le mélange réactif = 5,5 % du poids)

Tableau IVA

Dans cet exemple le ballon de réaction est chauffé dans un récipient maintenu à une température de 65–70 °C.

Durée (min.)	Temp. du mélange (°C)	Notes
0	15	On verse dans le récipient de réaction le mélange d'urée, éthylène urée, hexamine. Le mélange est solide; on ne peut pas l'agiter.
25	50	Le mélange se liquéfie assez pour être agité (pH 10)
30	60	Le mélange est liquide avec quelques particules solides non dissoutes; on ajoute le paraformaldéhyde; le mélange se transforme en une pâte épaisse qu'on peut à peine agiter. La pâte se liquéfie à mesure que le paraform. se dissout; 1 est exothermique.
40	67	Le mélange est liquide avec un peu de paraform. non dissout.

Durée (min.)	Temp. du mélange (°C)	Notes				
0	15					2ème part de paraform., on maintient la température à 95–100 °C et le pH au dessus de 8 (par addition de NaOH).
55	67	pH 8,5, le mélange est un liquide mouvant; on ajoute le sulphamate d'ammonium pour abaisser le pH à 6–7; léger dégagement de chaleur (2–3 °C).	5 215	99	6	On ajoute 3 ml de NaOH, élévation brusque de la température à 103 °C.
			230	99	9–9,5	NaOH total ajouté: 4 ml, réaction exothermique maintenue.
115	66	pH 4–5,5. Le mélange est une résine visqueuse, blanche opaque. On élève le pH à 8–9 par addition d'hydroxyde de sodium 8N.	10 250	98	8,5	NaOH total ajouté = 6 ml
			270	95	9	NaOH total ajouté = 8 ml. Il est nécessaire de chauffer légèrement lors de l'addition finale de paraform.
			15 290	96	9	NaOH totale ajouté = 11 ml
			310	98	9,5	addition de paraform. achevée.
			340	32	9	NaOH total ajouté = 13 ml on arrête de chauffer
			20 375			On laisse refroidir

Le produit de la réaction se présente, quand on le laisse refroidir, sous la forme d'une résine visqueuse; sa viscosité est identique à celle du produit préparé selon le procédé de l'exemple 3, mais sa teneur en eau est beaucoup plus faible.

Si on compare les exemples 2, 3 et 4, on voit que dans l'exemple 2, on a du fournir beaucoup plus de chaleur afin de rendre le mélange plus homogène; c'est d'ailleurs la difficulté qu'on rencontre dans le procédé de l'exemple 2 : obtenir un mélange réactif homogène tout en contrôlant la réaction.

Après refroidissement le produit se présente sous la forme d'une résine visqueuse; viscosité à 25 °C = 61 poises; teneur en solide SRY: 79,4%.

Exemple 5

Cette exemple illustre le procédé de préparation de la résine à partir de diéthylène glycol, urée et paraformaldéhyde.

Les quantités des différents produits de départ sont présentées dans le tableau V; la procédure expérimentale est présentée sous forme de tableau (Tableau VA).

Tableau V

Réactif	Quantité (g)	Moles
diéthylène glycol	424	4
Urée (1ère part)	90	1,5
Paraform. (91%) (1ère part)	66 (y compris 6 g H ₂ O)	= 2 moles de formaldéhyde
Urée (2ème part)	690	11,5
Paraform. (91%) (2ème part)	528 (y compris 48 g H ₂ O)	= 16 moles de formaldéhyde
(Teneur totale d'eau dans le mélange réactif: 3 % du poids)		

Tableau VA

Durée (min.)	Temp. du mélange (°C)	pH	Notes
0	T.A		On verse dans le récipient de réaction la 1ère part d'urée et de paraform. On chauffe.
53	145	7,5	La solution bouillonne, forte odeur de formaldéhyde (pas de dégagement d'ammoniaque); on obtient une solution blanche opaque avec particules solides non dissoutes (paraformaldéhyde)
55	145		Début d'addition de la 2ème part d'urée, la température tombe à 105–110 °C.
90	105	9	Odeur d'ammoniaque; solution opaque.
130	107	9,5	On achève l'addition d'urée; solution opaque
140	111	9,5	La température tombe doucement.
205	100	10	Solution opaque; forte odeur d'ammoniaque; on rajoute la

Exemple 6

Cet exemple illustre le procédé de préparation de la résine, utilisant comme modificateur de réaction du diéthylène glycol, à partir d'urée, paraformaldéhyde et benzoguanamine. Les réactifs utilisés et les procédures suivies sont présentés ci-dessous dans les tableaux VI et VIA.

Tableau VI

Réactif	Quantité (g)	Moles
35 Diéthylène glycol	1526,4	14,4
benzoguanamine	673,2	3,6
Paraform (91%) (1ère part)	237,6	= 7,2 moles de formaldéhyde
Urée	1296,0	21,6
40 Paraform. (91%) (2ème part)	1425,6	= 43,2 moles de formaldéhyde
(Teneur totale d'eau dans le mélange réactif = 3 % du poids)		

Tableau VIA

Durée (min.)	Temp. du mélange (°C)	pH	Notes
0	Ambiante		On verse dans le récipient de réaction, le diéthylène glycol le benzoguanamine et 1ère part de paraformaldéhyde
15	25	7,5	Emulsion des particules solides. On chauffe.
55 75	115	6,5	Dissolution des solides, solution claire; on arrête de chauffer.
80	117	6,5	On commence à rajouter l'urée; la température descend jusqu'à 110 °C; on la maintient entre 105–110 °C.
60 170	106	9	Addition d'urée terminée.
180	110	9	Dissolution de l'urée; on arrête de chauffer, la temp. descend jusqu'à 100 °C; on la maintient entre 95–100 °C
65 250	95	9,5	Addition 2ème part de paraformaldéhyde; on maintient la température entre 95–100 °C et pH

Durée (min.)	Temp. du mélange (°C)	pH	Notes
0	Ambiante		
270	97	9	au dessus de 8 par addition de NaOH 8N. légèr dégagement de chaleur maintient de la température (NaOH total ajouté = 10 ml)
285	96	8,5	On chauffe légèrement
300	97	8,5	NaOH total ajouté: 15 ml
345	96	9	Addition de paraform achevée NaOH total ajouté = 26 ml
385	96	8,5	Dissolution complète des solides
415	100	8,5	On arrête de chauffer
420			Refroidissement de la solution

Le produit final se présente comme une résine visqueuse avec une faible teneur d'eau, (teneur en solide SRY = 82,1 %). Viscosité à 25 °C = 85 poises. Après concentration sous vide de cet échantillon, on obtient une résine claire; viscosité à 25 °C = 552 poises; teneur en solide SRY = 91 %.

Exemple 7

Cet exemple illustre le procédé de préparation de résine à partir de diéthylène glycol (modificateur de réaction) de mélamine et de paraformaldéhyde.

Les quantités de réactif utilisées sont présentées dans le tableau VII.

Tableau VII

Réactif	Quantité (g)	Moles
Diéthylène glycol	565,3	5,33
Mélamine (1ère part)	168,0	1,33
Paraform. (91 %)	88,0	= 2,66 moles de formaldéhyde
Mélamine (2ème part)	672,0	5,33
Paraform. (91 %)	528,0	= 16 moles de formaldéhyde

(Teneur totale en eau dans le mélange réactif = 2,7%)

Le diéthylène glycol, la 1ère part de mélamine et la 1ère part de paraformaldéhyde sont versés dans le récipient de réaction et chauffés régulièrement. Après 75 minutes, la température est de 135 °C; la solution s'éclaircit (pH = 9); le chauffage est interrompu.

La deuxième part de mélamine est ajoutée; la température tombe jusqu'à 105–110 °C; on maintient la température constante. La deuxième addition de mélamine prend 55 minutes; pendant ce temps le pH est de 8,5 et la température de 108 °C. Le chauffage est interrompu.

On rajoute la deuxième part de paraformaldéhyde, tout en laissant la température tomber à 95–100 °C et en gardant le pH à 8,5. La deuxième addition de paraformaldéhyde dure 45 minutes; le pH est maintenu constant. On maintient la température entre 90–95 °C, le pH à 8,5; des échantillons du produit sont extraits après 45 min., 70 min., 100 min. et 130 min. à

partir du moment où l'addition de paraformaldéhyde est terminée. Les échantillons de résine sont refroidis et leur viscosité mesurée. Les résultats sont présentés ci-dessous dans le tableau VIIA.

Tableau VIIA

Echantillon No.	Temps à partir de la fin de l'addition de paraform.	teneur en solides SRY (%)	Viscosité (25 °C) (poise)	Apparence
1	45	89,30 %	23,600	clair
2	70	89,83	36,960	clair
3	100	90,48	80,000	clair
4	130	90,16	inmesurable	clair

Exemple 8

On prépare une résine à partir de diéthylène glycol, urée, paraformaldéhyde et mélamine, selon le même procédé que dans l'exemple 6. Les quantités de réactifs sont identiques à celle utilisées dans l'exemple 6, excepté qu'on remplace 453,6 g de mélamine par les 673,2 g de benzoguanamine de l'exemple précédent.

On obtient un produit final sous la forme d'une résine opaque, de viscosité à 25 °C = 116 poises et une teneur en solides = 80,4 %. Après condensation sous vide, on obtient une résine de viscosité à 25 °C = 3540 poises; teneur en solides = 86,5 %.

Il faut noter que la teneur en solides, mentionnées pour les préparations de résine des exemples 5 à 8, est mesurée en chauffant des échantillons pesés de résine pendant 3 heures à 120 °C; on élimine ainsi toute l'eau de la réaction, le résidu représentant la teneur en solides de la résine. Ces valeurs ne doivent pas être confondues avec celles, fréquemment citées, de résines solides dans une solution aqueuse. Dans ce cas tout ce qui n'est pas aqueux est considéré comme solide. On obtient alors des pourcentages beaucoup plus élevés.

Exemple 9

Cet exemple illustre le procédé de préparation de la résine à partir d'urée, de mélamine et de paraformaldéhyde (modificateur).

Les quantités de réactif sont présentées dans le tableau VIII

Tableau VIII

Réactif	Quantité (g)	Moles
Diéthanolamine	1680	16
Paraform. (91 %)	660	= 20 moles de formaldéhyde
Mélamine	540	4
Urée	1200	20
Paraform. (91 %)	990	= 30 moles de formaldéhyde

La procédure suivie est identique à celle de l'exemple 1; la 1ère part de paraformaldéhyde est dissoute dans le diéthanolamine pour former un liquide dans lequel on dissoudra successivement la mélamine, l'urée et la 2ème part de paraformaldéhyde. On maintient la température à 95–98 °C et le pH à 9,5 tout le long de la période initiale, pendant laquelle on continue à chauffer.

On produit une résine sous la forme d'un liquide visqueux; viscosité à 25 °C = 960 poises.