



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 266 349**

51 Int. Cl.:
C08G 12/42 (2006.01)
C09D 161/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02012301 .4**
86 Fecha de presentación : **04.06.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1266917**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **18.12.2002**

54 Título: **Resinas de melamina y formaldehído eterificadas, diluibles con agua.**

30 Prioridad: **12.06.2001 DE 101 28 420**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2007

73 Titular/es: **Cytec Surface Specialties Germany GmbH & Co. KG.**
Rheingaustrasse 190-196
65203 Wiesbaden, DE

72 Inventor/es: **Wonner, Johann;**
Scholl, Frank;
Schlöttig, Karin y
Wölfert, Günter

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Resinas de melamina y formaldehído eterificadas, diluibles con agua.

- 5 El invento se refiere a resinas de melamina y formaldehído eterificadas, diluibles con agua, a su preparación y a su utilización para la producción de materiales de construcción y de materiales de aislamiento, la producción de velos, el acabado y apresto de papel y materiales textiles y la producción de láminas y cantos.

10 La preparación de resinas de melamina eterificadas, solubles en agua, es conocida en términos generales. En primer lugar, a unos valores del pH de 7 a 10 y a unas temperaturas de 40 a 110°C, se somete a metilolación y condensación la melamina (eventualmente en mezcla con otros compuestos formadores de aminoplastos, tales como urea, diciandiamida, aceto-guanamina, benzo-guanamina y caprino-guanamina) por adición de formaldehído o de compuestos que ponen en libertad este compuesto en las condiciones de reacción, a continuación se añade el alcohol para eterificación y se hace reaccionar a unos valores del pH de 1 a 7, a unas temperaturas de 30 a 80°C. Las
15 condiciones de condensación y eterificación se ajustan a las propiedades que se desean para la resina, tales como p.ej. la viscosidad y la diluibilidad con agua. Como alcohol para eterificación se prefieren metanol, etanol, n- e iso-propanol así como los butanoles isómeros (los n-, sec-, terc.- e iso-butanoles), en particular metanol, n-butanol e isobutanol.

20 Asimismo se conoce, entre otras cosas, la preparación de resinas de melamina modificadas aniómicamente, es decir co-condensados a base de melamina, formaldehído, sales de ácido amido-sulfúrico (= ácido sulfámico, ácido sulfamídico, ácido amido-sulfónico), sulfito de sodio o bien bisulfito de sodio (= hidrógeno-sulfito de sodio) y otros.

25 Así, en el documento de solicitud de patente europea EP-A 0.176.709 (= documento de solicitud de patente alemana DE-A 34.30.248) se describen condensados, que se preparan por reacción de melamina, formaldehído (relación de cantidades materiales M/F = 1 : 2 a 1 : 3,2 mol/mol), un sulfamato (de 0,025 a 0,045 mol de sulfamato de sodio por 1 mol de formaldehído; correspondiendo a 0,05 hasta 0,14 mol del sulfamato por 1 mol de melamina) y un azúcar no reductor (en una cantidad de por lo menos 3% de la masa de la mezcla de reacción) en presencia de una (tio-)amida o amidina y de un alcohol de C₁ a C₃ a un valor del pH de por encima de 8. Las resinas obtenidas sirven como agentes
30 de revestimiento, impregnación y aglutinación para velos fibrosos. Las soluciones de resinas deben distinguirse en particular por una muy buena estabilidad en almacenamiento. En las condiciones de reacción alcalinas indicadas - un pH más alto que 8 - y con las pequeñas cantidades de alcoholes añadidos - en los ejemplos indicados en cada caso por debajo de 0,35 mol de metanol por 1 mol de melamina - está excluida una eterificación. Los valores de la diluibilidad con agua de las resinas descritas están situados por debajo de 1 : 7 (medidos como relación en masa de la solución de resina al agua totalmente desalinizada ("VE" de *voll entsalztem*)), no se consigue una miscibilidad ilimitada con un
35 agua VE.

El documento de patente británica GB 1.121.649 se refiere a un procedimiento para la preparación de resinas de aminotriazina eterificadas, con un contenido reducido de formaldehído. Para esto, unas soluciones de las resinas de
40 aminotriazina y formaldehído se someten a una destilación con vapor de agua, siendo aplicado, antes o después de esta etapa, otro método para la eliminación de formaldehído, tal como concretamente el tratamiento con compuestos de azufre, que son capaces de formar aductos de formaldehído y bisulfito o aductos de formaldehído y sulfoxilato, siendo estos aductos separados por filtración o separados por lavado con agua.

45 En el documento EP 0.733.686 A2 se describen dispersiones acuosas de resinas de aminotriazina eterificadas, que contienen unas proporciones en masa de 10% a 50% de una resina de aminoplasto eterificada o parcialmente eterificada y de 0,1% a 5,5% de emulsionantes aniónicos. Los emulsionantes aniónicos se añaden a solución de resina de aminoplasto o al agua utilizada para el dispersamiento. Los emulsionantes tienen por lo menos un segmento hidrófobo y por lo menos un segmento hidrófilo, estando seleccionado el segmento hidrófobo entre grupos alquilo o alquilenos
50 lineales, ramificados o cíclicos con 3 a 20 átomos de carbono así como entre radicales aromáticos con 6 a 30 átomos de carbono.

En el documento de patente japonesa 56-024.415 se divulga un procedimiento para la preparación de resinas de aminoplastos con un contenido reducido de formaldehído libre, realizándose que después de una reacción transcurrida
55 totalmente para dar productos de condensación eterificados de aminoplastos y formaldehído, se les añade a éstos una solución acuosa de sulfitos de metales alcalinos y se les deja reaccionar a la temperatura ambiente o mediando calentamiento. En este caso, la relación de las cantidades materiales de melamina y de sulfito de sodio es de 1 mol/0,25 mol (500 cm³ de una solución acuosa de sulfito de sodio con una concentración de 0,5 mol/l se añaden a un condensado de 126 g de melamina (= 1 mol)) .

60 En el documento DE-A 22.59.680 se reivindica un procedimiento para la preparación de resinas de melamina, urea y formaldehído con una relación en masa de melamina a urea de 1 : 9 a 9 : 1, modificadas con ácidos aminocarboxílicos o amino-sulfónicos orgánicos o con un sulfito o hidrógeno-sulfito de sodio o amonio, y eterificadas con alcoholes, que contienen de 1 a 3 átomos de C. Las resinas se emplean como agentes de apresto sólidos y resistentes
65 frente al cloro. Los grupos amino de la melamina y de la urea deben estar totalmente metilolados para ello; los productos de condensación no deben contener en lo posible ya ningún grupo NH libre. El procedimiento se realiza en dos etapas: en primer lugar se somete a metilolación mediando catálisis en condiciones alcalinas y el componente aniónico se incorpora por condensación, a continuación se eterifica con un alcohol mediando catálisis en condiciones

ácidas. Las resinas con un grado de metilolación tan alto proporcionan productos con una separación aumentada de formaldehído al secar.

En el documento de patente de los EE.UU. US-A 3.487.048 (= documento GB 1232031) se describen la metilolación y la eterificación de melamina en una sola etapa en un medio ácido. Para ello, se hacen reaccionar de 3 a 6 moles de formaldehído en metanol con melamina mediando adición de ácidos, preferiblemente ácido amido-sulfónico, como catalizador directamente en una etapa para formar una resina de melamina eterificada con metilo. El ácido amido-sulfónico añadido sirve solamente como donante de protones, una incorporación en la resina ni se describe ni se exige para las propiedades de la resina. La cantidad de ácido amido-sulfónico que se emplea en los ejemplos está situada en 1,3 a 1,4 mmol por 1 mol de melamina. No se afrontan los problemas de la diluibilidad con agua ni de la estabilidad en almacenamiento.

La separación de formaldehído al realizarse el endurecimiento de resinas de melamina eterificadas (con metanol) se puede reducir escogiendo lo más baja que sea posible la relación de cantidades materiales F/M, de formaldehído a melamina, en la tanda. Por otro lado, el límite inferior para la relación F/M es determinado por las propiedades de disolución de la melamina al realizar la metilolación. En el caso de resinas con una F/M de por debajo de 1,9, es difícil obtener resinas estables durante un período de tiempo prolongado con una alta compatibilidad con agua, que permanezca estable durante el período de tiempo de almacenamiento. Asimismo es posible emplear resinas de melamina no eterificadas con una relación F/M de por debajo de 2, que habían sido modificadas con sulfamatos o con sulfitos o bisulfitos (= hidrógeno-sulfitos) para conseguir una compatibilidad ilimitada con agua. La estabilidad de estas resinas con una alta compatibilidad con agua, que permanece estable durante todo el período de tiempo de almacenamiento, está limitada sin embargo a solamente unas pocas semanas.

La misión del invento es poner a disposición aquellas resinas de melamina acuosas, que presenten al mismo tiempo una buena estabilidad en almacenamiento y una miscibilidad ilimitada con agua, junto con una baja separación de formaldehído desde los substratos impregnados o acabados con ellas.

Como resinas de melamina acuosas se designan las resinas de melamina que presentan una proporción en masa de agua de por lo menos 5%. Como "ilimitadamente miscibles con agua" se designan las resinas de melamina, que en el sistema que consta de una resina de melamina y agua no presentan a la temperatura ambiente (20°C) ninguna laguna de mezcla. En términos macroscópicos, la presencia de una laguna de mezcla se puede reconocer mediante la formación de un enturbiamiento (una opacidad) al diluir gradualmente con agua la resina de melamina pura mediando intenso mezclado a fondo. Como "bien estables en almacenamiento" se consideran las resinas de melamina acuosas, que por lo menos después de 6 semanas a partir de su preparación no muestran ninguna descomposición de la mezcla en sus componentes [= desmezclamiento] (con enturbiamiento).

Mediante incorporación por condensación de compuestos con grupos aniónicos en resinas de melamina y formaldehído eterificadas (con metilo) se pudieron obtener nuevas resinas con una estabilidad en almacenamiento claramente mejorada junto con una ilimitada miscibilidad con agua.

Por compuestos con grupos aniónicos se entienden aquéllos que al disolver en agua o en sistemas acuosos las resinas de melamina modificadas con ellos, proporcionan resinas de melamina disueltas o dispersadas en agua por disociación, que contienen grupos aniónicos en una forma incorporada por condensación.

Son objeto del invento resinas de melamina y formaldehído eterificadas diluibles con agua, que se pueden preparar por reacción de melamina, formaldehído, una sal del ácido amido-sulfúrico y un alcohol para eterificación con una relación de cantidades materiales en la mezcla de reacción de melamina : formaldehído : sal del ácido amido-sulfúrico : alcohol para eterificación de 1 : (de 1,7 a 7,0) : (de 0,01 a 0,4) : (de 5 a 30), en que las sales del ácido amido-sulfúrico se seleccionan de modo preferible entre las sales del ácido sulfámico (= ácido sulfamídico, ácido amido-sulfúrico, $\text{H}_2\text{N-SO}_2\text{-OH}$) con metales alcalinos y amonio.

Por medio de la conversión química hasta llegar a la reacción completa o casi completa, se obtiene una resina que contiene componentes que se derivan de los compuestos mencionados en la relación de cantidades materiales que se indica. Como casi completa se designa una reacción en la que el grado de conversión es por lo menos de 80%, con preferencia por lo menos de 82% y en particular por lo menos de 85%.

Con preferencia, se emplea melamina como único compuesto formador de aminoplastos, pero también es posible remplazar hasta un 10% de la melamina por uno o varios compuestos que se seleccionan entre aceto-guanamina, benzo-guanamina y caprino-guanamina. La urea y/o la diciandiamida y/o la tiourea no se deberían emplear o sólo deberían emplearse en unas proporciones en masa de como máximo 8%, referidas a la masa total del compuesto formador de aminoplastos. Se prefiere emplear a lo sumo 7%, y se prefiere especialmente emplear a lo sumo 6% de (tio)urea o bien diciandiamida, en particular esta proporción en masa debería ser como máximo de 5%. Sin embargo, es posible emplear ureas cíclicas tales como etilen-urea (2-imidazolidinona), propilen-urea (2-oxo-hexahidro-pirimidina) o glicol-urilo en unas proporciones en masa hasta de 10%, referidas a la masa total de los compuestos formadores de aminoplastos.

Como alcohol para eterificación se pueden emplear alcoholes alifáticos, lineales o ramificados, con 1 a 6, de

preferencia 1 a 4 átomos de carbono, individualmente o en mezcla. Se prefieren metanol, etanol, n- e iso-propanol, n-butanol e iso-butanol; se prefiere especialmente metanol.

Como sal del ácido amido-sulfúrico se emplea de modo especialmente preferido la sal de sodio del ácido amido-sulfúrico

Otro objeto del invento es un procedimiento para la preparación de resinas de melamina eterificadas, efectuándose la preparación en dos etapas: en primer lugar, en presencia de las sales del ácido amido-sulfúrico, se hacen reaccionar melamina y formaldehído en condiciones alcalinas, a continuación, a la solución de resina obtenida se le añaden el alcohol para eterificación, preferiblemente metanol, y un ácido, y la eterificación se lleva a cabo hasta alcanzar el deseado grado de eterificación.

Conforme al invento, también es posible añadir las sales del ácido amido-sulfúrico tan sólo en la segunda etapa, después de la disolución de la melamina en la solución acuosa de formaldehído (es decir, después de haberse iniciado la reacción de metilolación) o después de la terminación de la reacción de metilolación. En cualquier caso, esta sal del ácido amido-sulfúrico debería añadirse sin embargo también todavía durante la fase de condensación en condiciones alcalinas. La condensación se ha de proseguir todavía hasta tanto que el contenido de la sal del ácido amido-sulfúrico sin reaccionar haya disminuido a 15% o menos de la concentración empleada. Después de ello, la solución de reacción se acidifica y la eterificación se hace seguir como tercera etapa.

Como criterio de interrupción para la eterificación se puede hacer uso en todos los casos de la compatibilidad de la mezcla de reacción con una solución saturada de cloruro de sodio. Preferiblemente, la eterificación se debería llevar a cabo durante tanto tiempo hasta que la compatibilidad de la mezcla de reacción con la solución saturada de cloruro de sodio sea por lo menos de 1 : 2,0. La compatibilidad se determina de tal manera que en el caso de una mezcladura íntima de una parte en masa de la mezcla de reacción con x partes en masa de la solución saturada de cloruro de sodio se obtenga una mezcla homogénea, sin ningún enturbiamiento visible. En tal caso, la masa de la solución añadida de cloruro de sodio se aumenta por más adición de esta solución, la mezcla obtenida se agita de nuevo y se evalúa visualmente. Si todavía no se muestra ningún enturbiamiento, se añade más cantidad de una solución de cloruro de sodio, etc. Como compatibilidad 1 : x se designa la relación entre las masas de la mezcla de reacción (empleada) y de la solución de cloruro de sodio, con la que apareció un enturbiamiento permanente.

Las resinas así obtenidas se adecuan para su utilización en la producción de materiales de construcción y de materiales de aislamiento, la producción de velos, el acabado o apresto de papel y géneros textiles, y la producción de láminas y cantos. En tal contexto se impregnan o revisten materiales minerales tales como lana de vidrio, lana mineral, papeles, papeles decorados, cartonajes, estructuras textiles tales como tejidos de telar, cañamazos, tejidos tricotados, fieltros, velos, en cada caso a base de fibras o hilos de vidrio, fibras naturales, polímeros naturales y sintéticos formadores de fibras, tales como celulosa, poliamidas, poliésteres, poli(acrilonitrilo) o poliolefinas, con soluciones acuosas, que contienen estas resinas. A continuación, los materiales impregnados o revestidos se secan así como eventualmente se cortan a la forma o longitud deseada.

Presentan idoneidad especial las resinas conformes al invento para el acabado y apresto de papeles y para la aglutinación de velos de fibras de vidrio.

En los Ejemplos siguientes, todos los datos con la unidad “%” significan, del mismo modo que en el texto precedente, porciones en masa (cociente de la masa de la respectiva sustancia por la masa de la mezcla), siempre y cuando que no se indique otra cosa distinta. Los datos de concentración en “%” son tantos por ciento en masa de la sustancia disuelta en la solución (masa de la sustancia disuelta, dividida por la masa de la solución).

Ejemplo 1

En un matraz de tres bocas de 4 l de capacidad, provisto de agitador, refrigerante de reflujo y termómetro interno, se dispusieron previamente 73 g de un agua desionizada (desalinizada) y 499 g (3,6 x 1,8 mol) de una solución acuosa al 39% de formaldehído y se calentaron a 85°C. Luego se añadieron 3,6 ml de una solución 2,0 N (3,6 x 2,0 mmol) de hidróxido de sodio, 214 g (3,6 x 0,2 mol) de una solución acuosa al 40% de sulfamato de sodio - se ajustó un valor del pH de aproximadamente 8,7 - e inmediatamente después de ello se añadieron 454 g (3,6 mol) de melamina. La tanda se calentó a 95°C en el transcurso de 5 minutos de modo ayudado por el calor de reacción y se agitó a 95°C todavía durante otros 10 minutos. Luego se enfrió a 58°C. A la mezcla de reacción se le añadieron 2.307 g (3,6 x 20,0 mol) de metanol y 9,4 g (3,6 x 22,0 mmol) de ácido nítrico al 53%. En tal caso se ajustó un valor del pH de aproximadamente 6,3. La mezcla de reacción se calentó a 50°C, y se mantuvo a esta temperatura mediando agitación durante tanto tiempo hasta que la compatibilidad de la mezcla de reacción con una solución saturada de cloruro de sodio a 20°C fuese de 1 : 5,0 (relación en masa de la mezcla de reacción a la solución de cloruro de sodio). Luego la reacción se interrumpió por adición de 40 ml de una solución 2 N (3,6 x 22 mmol) de hidróxido de sodio y por enfriamiento a 30°C. La mezcla de reacción que contenía metanol se concentró a una temperatura del baño de aproximadamente 60°C en un evaporador rotatorio a 100 hPa (100 mbar), y a continuación, por adición de agua desionizada, se ajustó a una proporción en masa de materiales sólidos de 75% (cantidad pesada de entrada de la muestra 2 g, desecación durante 1 hora a 120°C en una pequeña cubeta de vidrio). El valor del pH de la solución de resina se ajustó a 10 por adición de una solución diluida de hidróxido de sodio. Se obtuvieron 972 g de una resina que tenía una proporción en masa de materiales sólidos de 75%, una viscosidad a 23°C de 2.020 mPa·s y una compatibilidad (miscibilidad) ilimitada con

ES 2 266 349 T3

agua desionizada. El contenido de sulfamato de sodio libre en la resina fue (medido por cromatografía de iones) de aproximadamente 0,09%. Con ello se presentaba en estado libre menos de 1% del sulfamato de sodio empleado. La resina tenía una resistencia (estabilidad en almacenamiento) de más de 2 meses.

5 Ejemplo 2

Se procedió tal como se describe en el Ejemplo 1, con la excepción de que la solución acuosa al 40% de sulfamato de sodio se añadió tan sólo después de haberse disuelto la melamina, es decir después de haberse agitado durante 10 minutos a 95°C. Se obtuvieron 955 g de una solución de resina con una proporción en masa de materiales sólidos de 75%, una compatibilidad (miscibilidad) ilimitada con agua desionizada, una viscosidad a 23°C de 2.530 mPa·s y una proporción en masa de formaldehído libre de 0,14%.

Ejemplo comparativo 1

En un matraz de tres bocas de 4 l de capacidad, provisto de agitador, refrigerante de reflujo y termómetro interno, se dispusieron previamente 79 g de agua desionizada y 541 g (3,9 x 1,8 mol) de una solución acuosa al 39% de formaldehído y se calentaron a 85°C. Luego se añadieron 3,9 ml de una solución 2,0 N (3,9 x 2,0 mmol) de hidróxido de sodio - se ajustó un valor del pH de aproximadamente 8,4 - e inmediatamente después de ello se añadieron 492 g (3,9 mol) de melamina. La tanda se calienta a 95°C en el transcurso de 5 minutos de modo ayudado por el calor de reacción y se agita todavía durante otros 10 minutos a 95°C. Luego se enfrió a 58°C. A la mezcla de reacción se le añadieron 2.499 g (3,9 x 20,0 mol) de metanol y 3,25 g (3,9 x 7,0 mmol) de ácido nítrico al 53%. De este modo se ajustó un valor del pH de aproximadamente 6,1. La mezcla de reacción se calentó a 50°C y se mantuvo mediando agitación a esta temperatura durante tanto tiempo hasta que la compatibilidad de la mezcla de reacción con una solución saturada de cloruro de sodio fuese a 20°C de 1 : 5,0 (relación en masa de la mezcla de reacción a la solución de cloruro de sodio). La reacción se interrumpió por adición de 10 ml (3,9 x 5 mmol) de una solución 2 N de hidróxido de sodio y por enfriamiento a 30°C. La mezcla de reacción que contenía metanol se concentró en un evaporador rotatorio a 100 hPa (100 mbar) a una temperatura del baño de aproximadamente 60°C y se ajustó con agua desionizada a una proporción en masa de materiales sólidos de 75% (2 g, durante 1 h a 120°C, en una pequeña cubeta de vidrio). El valor del pH de la solución de resina se ajustó a 10 por adición de una solución diluida de hidróxido de sodio. Se obtuvieron 1.030 g de una resina con una proporción en masa de materiales sólidos de 75%, una viscosidad a 23°C de 468 mPa·s y una miscibilidad (compatibilidad) ilimitada con agua desionizada. La resina, sin embargo, se volvió turbia ya después de haber almacenado durante 17 días a la temperatura ambiente (20°C).

Ejemplo comparativo 2

En un matraz de tres bocas de 1 l de capacidad, provisto de agitador, refrigerante de reflujo y termómetro interno, se dispusieron previamente de modo consecutivo 188 g de agua desionizada, 313 g (2,4 x 1,7 mol) de una solución acuosa al 39% de formaldehído, 1,7 ml de una solución 2,0 N (2,4 x 1,4 mmol) de hidróxido de sodio, 107 g (2,4 x 0,15 mol) de una solución al 40% de sulfamato de sodio y 303 g (2,4 mol) de melamina. La mezcla de reacción se calentó a 94°C y se agitó a 94°C durante tanto tiempo (alrededor de 5 minutos), hasta que la tanda se volvió transparente. Luego se enfrió a 80°C y se condensó hasta llegar a una compatibilidad de la mezcla de reacción con una solución saturada de cloruro de sodio a 20°C de 1 : 4,0 (relación en masa de la mezcla de reacción a la solución de cloruro de sodio). La reacción se interrumpió por enfriamiento a 20°C. El valor del pH de la mezcla se ajustó a aproximadamente 9,5 por adición de una solución diluida de hidróxido de sodio. La resina tenía una proporción en masa de materiales sólidos de 51% y una miscibilidad (compatibilidad) ilimitada con agua desionizada. Ya después de un almacenamiento durante 16 días a 20°C disminuyó sin embargo la compatibilidad con agua a un valor por debajo de 1 : 15 (relación en masa de resina : agua desionizada). Después de 5,5 semanas la resina se volvió turbia.

Ejemplos de aplicación

Resistencia a la rotura en seco de velos de vidrio impregnados

La resina del Ejemplo 1 se ensayó frente a una resina de melamina eterificada con metilo, usual en el comercio, que tenía una relación de cantidades materiales de componentes de formaldehído a componentes de melamina (F/M) de 2,3. En cada caso, a 10 partes en masa de resina al 75% se les añadieron 65 partes en masa de un agua desionizada y 0,35 partes en masa de un ácido fosfórico al 25%. Con esto se impregnó por inmersión en cada caso una tira (de 16 x 24 cm) de un papel de filtro de vidrio (entidad Schleicher & Schüll, tipo GF 8, aproximadamente 75 g/m²). El material impregnado húmedo se desprendió por ambas caras mediante varillas de vidrio y se secó durante 3 minutos a 180°C. La humedad restante era después de ello todavía de aproximadamente 0,5%. La resistencia a la rotura en seco, determinada en una tira de muestra con una anchura de 1,5 cm y una longitud de 15 cm, fue en dirección longitudinal, para el velo impregnado con la resina del Ejemplo 1, de 32,3 N, y para el velo impregnado con la resina usual en el comercio, de 28,4 N.

Formaldehído separable

Para la determinación de la cantidad de formaldehído que se libera al efectuar el endurecimiento total, la resina conforme al invento procedente del Ejemplo 1 se ensayo en comparación con la resina del Ejemplo comparativo 1 y con la resina de melamina eterificada con metilo, usual en el comercio, que antes se menciona. Para ello, en cada caso

ES 2 266 349 T3

20 g de la resina correspondiente (al 75%) se mezclaron con 55 g de agua desionizada y 2,25 g de ácido fosfórico al 10%. De este baño de tratamiento de impregnación se aplicaron en cada caso aproximadamente 1,5 g de un modo uniforme sobre dos tiras (de 4 x 25 cm) de un papel de filtro de vidrio (entidad Schleicher & Schüll, tipo GF 8, aproximadamente 75 g/m²) y se midió el formaldehído que se había separado en el transcurso de 35 minutos dentro de un tubo a 170°C y con un caudal de corriente de aire de 60 l/h.

Se encontraron los siguientes valores:

Con la resina del Ejemplo 1: 1,1% referido a la resina sólida pesada de entrada

Con la resina del Ejemplo comparativo 1: 1,5% referido a la resina sólida pesada de entrada

Con la resina usual en el comercio: 2,4% referido a la resina sólida pesada de entrada

Separación de formaldehído bajo la influencia de una hidrólisis en el ejemplo de un papel de filtro de vidrio impregnado (aplicación a un velo/textil)

Para la determinación del formaldehído separable en un producto final, la resina del Ejemplo 1 conforme al invento se ensayó frente a la resina de melamina eterificada con metilo, usual en el comercio, que antes se menciona. Para ello se mezclaron en cada caso 10 g de la correspondiente resina (al 75%) con 65 g de un agua desionizada y 0,35 g de un ácido fosfórico al 25% y se impregnó un papel de filtro de vidrio (de la entidad Schleicher & Schüll, tipo GF 8, aproximadamente 75 g/m²) en este baño de tratamiento, de tal manera que los materiales impregnados tenían una proporción de resina de aproximadamente 20%. Se colgaron por encima del nivel de agua 24 segmentos del material impregnado con un tamaño de 2,5 cm x 5,0 cm = 0,030 m² dentro de frascos con una capacidad de 500 ml a base de polietileno, que previamente habían sido llenados con 50 ml de agua desionizada, y se mantuvieron a 50°C durante 6, 16 y 24 horas. El contenido de formaldehído en el agua contaminada se determinó, después de los períodos de tiempo de ensayo, por reacción del formaldehído con acetil-acetona para formar diacetil-dihidro-lutidina (DDL) por fotometría espectral a la longitud de onda de 412 nm (valor óptimo de la DDL). Se encontraron los siguientes valores para el cociente m_F/m_H (en %) de la masa m_F del formaldehído separado y de la masa m_H de la resina sólida en la muestra:

TABLA

Masa del formaldehído separado referida a la masa de la resina sólida en %

Tiempo de ensayo a 50°C en horas	Resina del Ejemplo 1	Resina de melamina eterificada con metilo, usual en el comercio
6	0,3	0,4
16	0,7	1,0
24	1,2	1,6

REIVINDICACIONES

1. Resinas de melamina y formaldehído eterificadas, diluibles con agua, que se pueden preparar por reacción de melamina, formaldehído, una sal del ácido amido-sulfúrico y un alcohol para eterificación, en una relación de cantidades materiales en la mezcla de reacción de melamina : formaldehído : sal del ácido amido-sulfúrico : alcohol para eterificación de 1 : (de 1,7 a 7,0) : (de 0,01 a 0,4) : (de 5 a 30).
2. Resinas de melamina y formaldehído eterificadas, diluibles con agua, según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque la sal del ácido amido-sulfúrico se selecciona entre las sales del ácido amido-sulfúrico $\text{H}_2\text{N-SO}_2\text{-OH}$ con metales alcalinos y amonio.
3. Resinas de melamina y formaldehído eterificadas, diluibles con agua, según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque hasta un 10% de la melamina se reemplaza por uno o varios compuestos, seleccionados entre aceto-guanamina, benzo-guanamina, diciandiamida, caprino-guanamina y las ureas cíclicas 2-imidazolidinona, 2-oxo-hexahidropirimidina y glicol-urilo.
4. Resinas de melamina y formaldehído eterificadas, diluibles con agua, según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque hasta un 8% de la melamina se reemplaza por uno o varios compuestos, seleccionados entre urea y tiourea así como diciandiamida.
5. Resinas de melamina y formaldehído eterificadas, diluibles con agua, según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque el alcohol para eterificación se selecciona entre alcoholes alifáticos lineales y ramificados con 1 a 6 átomos de carbono.
6. Resinas de melamina y formaldehído eterificadas, diluibles con agua, según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque el alcohol para eterificación es metanol.
7. Resinas de melamina y formaldehído eterificadas, diluibles con agua, según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque se utiliza para la reacción la sal de sodio del ácido amido-sulfúrico.
8. Procedimiento para la preparación de resinas de melamina y formaldehído eterificadas, diluibles con agua, **caracterizado** porque en la primera etapa se hacen reaccionar melamina y formaldehído en presencia de una sal del ácido amido-sulfúrico en condiciones alcalinas, y porque en la segunda etapa a la solución de resina obtenida se le añaden el alcohol para eterificación y un ácido, y se lleva a cabo la eterificación.
9. Procedimiento para la preparación de resinas de melamina y formaldehído eterificadas, diluibles con agua, **caracterizado** porque en la primera etapa se hacen reaccionar melamina y formaldehído en condiciones alcalinas hasta la disolución de la melamina, a continuación se añade una sal del ácido amido-sulfúrico y en la segunda etapa se hace reaccionar con el producto de reacción de la primera etapa, y porque en la tercera etapa a la solución de resina que se ha obtenido se le añaden al alcohol para eterificación y un ácido, y se lleva a cabo la eterificación.
10. Procedimiento según la reivindicación 8 ó 9, **caracterizado** porque la eterificación se lleva a cabo durante tanto tiempo hasta que la compatibilidad de la solución de resina con una solución saturada de cloruro de sodio sea por lo menos de 1 : 2,0.
11. Utilización de las resinas de melamina y formaldehído, diluibles con agua, según la reivindicación 1, para la producción de materiales impregnados, **caracterizado** porque se impregnan o revisten, con soluciones acuosas de las resinas de melamina y formaldehído eterificadas, sustratos seleccionados entre materiales minerales, papeles y cartón, y estructuras textiles a base de hilos o fibras de vidrio o de polímeros naturales o sintéticos, y los sustratos impregnados y revestidos se secan a continuación.
12. Utilización según la reivindicación 11, **caracterizado** porque como sustrato se emplean velos de fibras de vidrio.
13. Utilización según la reivindicación 11, **caracterizada** porque como sustrato se emplea papel.