

Memória descritiva referente à patente de invenção de CASSELLA AKTIENGESELLSCHAFT, alemã, industrial e comercial, com sede em Hanauer Landstrasse 526, D-6000 Frankfurt/Main 61, República Federal Alemã, (inventores: Dr. Frank Förster, Dr. Karlfried Keller, Cur-A. Wagner e Alfons Wolf, residentes na República Federal Alemã) para "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE RESINAS DE MELAMINA-FORMALDEÍDO".

Memória descritiva

A presente invenção refere-se a um novo processo para a preparação de resinas de melamina-formaldeído (MF) parcialmente eterificadas com uma maior elasticidade, em que a eterificação se realiza no seio de meio alcalino fraco, a temperaturas inferiores à temperatura de ebulição da mistura reaccional, sem destilação e, como álcoois de eterificação, se empregam, pelo menos, um éter glicólico ou um éter alquil-glicólico e, eventualmente, um ou mais outros compostos de hidróxilo mono-substituídos ou poli-substituídos. A invenção refere-se também às resinas de melamina-formaldeído e à sua utilização como resinas de impregnação, assim como para a preparação de massas de prensagem e objectos finais.



Sabe-se desde há muito tempo que metilolmelaminas a temperaturas inferiores a 100°C em presença de catalisadores ácidos ou fortemente alcalinos podem ser eterificadas com álcoois inferiores e que estas aminas eterificadas podem ser feitas reagir com álcoois de cadeia mais comprida ou com glicóis, éteres glicólicos ou éteres alquil-glicólicos numa segunda operação de modo operatório, igualmente realizada em presença de catalisadores ácidos ou fortemente alcalinos, com eliminação de álcoois inferiores, de maneira a obter-se os correspondentes éteres dos álcoois superiores. O correspondente catalisador deve ser neutralizado neste processo, depois de a reacção ter terminado e eliminado do produto, o que frequentemente só se realiza incompletamente e origina inconvenientes para a resina, sobretudo para a sua possibilidade de armazenagem.

Também se sabe que se eterificam metilolmelaminas dentro do intervalo alcalino directamente com glicol, éteres de glicol ou éteres de alquil-glicol. Nas Memórias Descritivas publicadas para inspecção pública das patentes Alemãs Número 19 32 523 e Número 26 03 768, reivindicaram-se processos de acordo com os quais se empregam os correspondentes álcoois de eterificação em excesso e - igualmente como a correspondente água formada na reacção - se destilam a temperaturas superiores a 120°C , eventualmente em vácuo.

De acordo com a Memória Descritiva publicada para inspecção pública da Patente Alemã DE-OS 28 24 473, podem preparar-se resinas de MF eterificadas com éteres alquil-glicólicos com pequeno teor de aldeído fórmico (proporção molar M : F = 1 : 1,25 até 1), por reacção directa dos componentes. Dos exemplos, conclui-se, no entanto, que a água introduziãa com a solução aquosa de aldeído fórmico, assim como a água obtida na reacção, têm de ser destilada a uma pressão reduzida para se atingir, no produto, teores de sólidos que são



superiores a cerca de 60% em peso.

Na Memória Descritiva da Patente Europeia EP-PS 52 211, as resinas de MF eterificadas com álcoois polifuncionais com um pequeno teor em aldeído fórmico ($M : F = 1 : 1,25$ até 1) preparam-se à temperatura de ebulição da mistura reaccional, isto é, entre 100 e 130° C. O tempo de reacção mais curto indicado é igual a oitenta e cinco minutos (Exemplo 1). Estas resinas de MF servem somente como agentes de modificação para outras resinas de aminoplastas; uma utilização directa destas resinas de MF sem mistura com outras resinas de aminoplastas não é descrita.

É igualmente conhecido que as bobinas de papel ou de tecido revestidas por impregnação com resinas de MF possuem então apenas a elastecidade necessária para algumas finalidades de utilização se à resina de MF se adicionar um agente de modificação apropriado, como, por exemplo, álcoois polifuncionais.

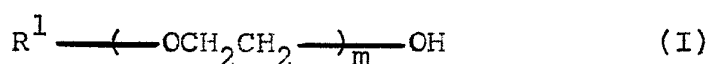
Nesse caso, frequentemente a resistência à água das resinas, depois do endurecimento é diminuta. Além disso, também a elastecidade dos produtos prensados laminados em camadas, preparados por prensagem de bobinas de papel ou de tecido ou os contraplacados impregnados com resinas de aminoplásticos modificados desta forma não é sempre suficiente, sobretudo no caso de maiores solicitações térmicas.

A Requerente descobriu agora que também se podem preparar resinas de MF endurecidas elásticas e resistentes à água, a temperaturas de condensação inferiores ao ponto de ebulição da mistura reaccional se se empregar um valor de pH superior a 7 e se se trabalhar em presença de éteres glicólicos ou de éteres alquílglicólicos. Nesse caso, não é necessário empregar um excesso dos álcoois utilizados na eterificação nem elimi

nar por destilação a água obtida durante a reacção.

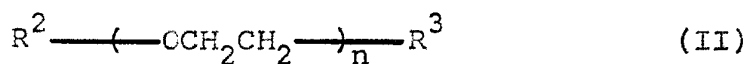
O processo de acordo com a presente invenção refere-se à preparação de resinas de melamina-formaldeído parcialmente eterificadas, caracterizado pelo facto de se fazer reagir melamina com

- 1) 2 até 7 moles de aldeído fórmico por mole de melamina, o qual se encontra sob a forma de paraformaldeído com até 100% em peso de água;
- 2) 1 até 2 moles de um éter glicólico ou de um éter alquil-glicólico da fórmula geral I



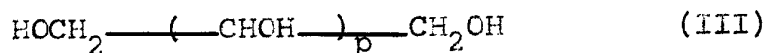
na qual R^1 significa hidrogénio ou um grupo alquilo com um até quatro átomos de C e m significa um número inteiro desde 1 até 4, mas não podem ser simultaneamente $R^1 =$ hidrogénio e $m = 1$, por mole de melamina;

- 3) 0 até 1 mole por mole de melamina de um composto que contém grupos hidroxilo diferente de (II), da fórmula geral II



na qual R^2 significa hidrogénio ou um grupo alquilo com um até quatro átomos de C, R^3 significa um dos grupos $-OH$, $-CH_2$ ou CH_2CH_2OH e n é um número inteiro compreendido entre 1 e 4;

- 4) por mole de melamina, 0 a 0,5 mole dum álcool de fórmula geral III, sob a forma monomérica ou oligomérica



na qual p significa um número inteiro de 1 até 4;

- 5) por mole de melamina, 0 até 1 mole de um álcool monofuncional com 1 até quatro átomos de C;
- 6) por mole de melamina, 0 a 1 mole dum açúcar não redutor;
e
- 7) por mole de melamina, 0 a 2 moles de água - em adição à água existente no paraformaldeído, de acordo com a alínea 1),

a uma temperatura compreendida entre 70°C e o ponto de ebulição da mistura reaccional, a valores de pH compreendidos entre 7 e 11.

De preferência, na reacção, por mole de melamina, empregam-se 2,5 a 6 moles de aldeído fórmico. O valor do pH é regulado, de preferência, com uma amina terciária, por exemplo, uma dialquil-alcanolamina, de preferência, a pH 7,5 até 10, de maneira muito especialmente preferida, a pH compreendido entre 8,5 e 9,8. A temperatura de condensação fica compreendida entre 70°C e o ponto de ebulição da mistura reaccional, mas, de preferência, está compreendida entre 80 e 95°C e pode variar dentro destes limites durante a realização da reacção.

Os éteres glicólicos da fórmula geral I são, por exemplo, éteres diglicólicos, triglicólicos ou tetraglicólicos, ou seja, dietilenoglicol, trietilenoglicol ou tetraetilenoglicol. Os éteres alquil-glicólicos da fórmula geral I são, por exemplo, os éte-

res metílicos, etílicos e butílicos do glicol, diglicol, triglicol e tetraglicol. Compostos que contêm grupos hidroxilo das fórmulas gerais II são, por exemplo, glicol, propanodiol-(1,3) e butanodiol-(1,4). São compostos da fórmula geral III, a glicerina e sorbita, por exemplo. Como açúcares não redutores utiliza-se, em geral, sacarose (= açúcar de cana, açúcar de beterraba). Na reacção de condensação podem empregar-se respectivamente também misturas de dois ou mais compostos, em vez dos compostos das fórmulas gerais I, II e III. Igualmente, podem empregar-se também misturas de vários açúcares não redutores.

O éter glicólico ou o éter alquil-glicólico da fórmula geral I é empregado, de preferência, numa proporção de 1,25 a 3 moles por mole de melamina. Na fórmula geral I, R^1 significa, de preferência, hidrogénio, metilo ou etilo e m significa, de preferência, 2 ou 3.

Na fórmula geral II, R^2 significa, de preferência, hidrogénio, etilo ou n-butilo e n significa, de preferência, 2 ou 3. Como álcool da fórmula geral III, emprega-se, de preferência, um composto em que p significa o número 1 ou 4.

Do que acaba de referir-se, não era de prever que os compostos contendo grupos hidroxilo empregados na mistura reaccional fossem completamente eterificados. Pelo contrário, era de esperar que uma parte não exactamente determinável deles servisse como dissolvente para a resina de melamina-formaldeído parcialmente eterificada. Como o glicol, éter glicólico e éter glicólico-alkil são bons dissolventes para as resinas de melamina-formaldeído, a reacção pode prosseguir até à obtenção de graus de condensação bastante elevados, controlados pela possibilidade de diluição com água. Assim, por exemplo, podem preparar-se resinas que se con



servam armazenadas em boas condições com uma possibilidade de diluição com água (a 23° C) de 1 : 1,6. Por outro lado, podem preparar-se também resinas que se podem guardar de maneira igualmente boa em que a condensação é interrompida já com capacidade de diluição com água não atingida.

As resinas de melamina-formaldeído preparadas de acordo com o processo da presente invenção podem ser utilizadas para todas as finalidades de emprego que são conhecidas para as resinas de melamina-formaldeído, de preferência, no entanto, como resinas de impregnação e para a preparação de massas de prensagem ou de objectos prensados.

As resinas de impregnação servem para a impregnação de materiais de suporte, por exemplo, bobinas de tecido de materiais de fibras orgânicas e inorgânicas. As estruturas com a forma plana obtidas depois da impregnação e da secagem podem ser prensadas em várias camadas umas sobre as outras, a temperaturas elevadas, de modo a obterem-se materiais laminados com a forma de placas ou como folhas de uma única camada, depois de suficiente endurecimento, para o revestimento superficial de materiais de construção com a forma de chapas, por exemplo, chapas de contraplacado de madeira. Nesse caso, os materiais de suporte impregnados com as resinas de aminoplastas são prensados com utilização de agentes adesivos sobre as placas dos materiais de madeira. As propriedades dos produtos laminados assim preparados ou das folhas dependem muitíssimo do tipo da resina de aminoplasta empregada. As resinas de aminoplastas até agora conhecidas possuem inconvenientes que limitam consideravelmente a sua utilização parcial; por exemplo, as folhas de bobinas de papel ou de tecido preparadas com as resinas de melamina-formaldeído até agora conhecidas não são suficientemente elásticas. A possibilidade de deformação das folhas pode ser muito



melhorada por adição de agentes modificantes apropriados à resina de impregnação, mas, no entanto, muitas vezes, piora-se a resistência à água dessas folhas ou laminados, de modo que essas folhas não podem ser utilizadas para revestimento de réguas perfiladas.

Os produtos laminados e as folhas preparadas com utilização das resinas de melamina-formaldeído de acordo com a presente invenção caracterizam-se por possuírem, além de uma elasticidade especial, um comportamento a sobretensões excelentes e por muito boa resistência à água. São especialmente apropriadas para a fabricação de material para rebordos para o assim chamado campo de formas macias ou para as folhas de revestimento de réguas perfiladas.

As substâncias laminadas preparadas com utilização das resinas de aminoplastas de acordo com a presente invenção caracterizam-se pelo facto de, além de uma excelente elasticidade, possuírem uma muito boa e elevada resistência eléctrica e, especialmente, uma boa resistência às correntes vagabundas.

É também conhecida a possibilidade de se fabricar objectos deformados, em que as resinas de aminoplastas são combinadas com cargas com a forma de pó ou com a forma de fibras e, eventualmente, com pigmentos, agentes de escorregamento e agentes de separação e as massas de prensagem assim obtidas são comprimidas a elevadas temperaturas, dentro de moldes, para formar objectos deformados. Os objectos deformados preparados com utilização das resinas de melamina-formaldeído de acordo com a presente invenção caracterizam-se igualmente por possuírem uma boa resistência eléctrica, bem como os materiais em camadas, juntamente com uma boa resistência à deformação a quente, possuírem uma boa resistência ao choque e uma boa resistência ao encurvamento e uma pequena contracção posterior.



O teor de sólidos dos produtos preparados de acordo com os seguintes Exemplos determina-se guardando uma amostra de 2 gramas de solução de resina em recipiente de alumínio durante uma hora a 120° C e determinando a perda de peso. A medição da possibilidade de diluição com água realiza-se, sempre que não se indique outra temperatura, a 23° C. A armazenagem realiza-se à temperatura ambiente. A possibilidade de armazenagem é considerada como limitada se a solução de resina pronta se turvar e/ou se gelificar. Nos Exemplos, a abreviatura MDEG significa metil-dietileno-glicol (= $\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$).

Exemplo 1

A 90° C condensam-se 200 gramas de metil-dietileno-glicol (1,67 moles), 80 gramas de solução aquosa a 70% de sorbite (0,31 mole), 116 gramas de paraformaldeído (F) com o teor de água de 10% em peso (3,48 moles) e 138 gramas de melamina (M, 1,10 moles; proporção molar : M : F = 1 : 3,18) a um valor de pH de $9 \pm 0,2$ (regulado com dimetilamino-etanol). Depois de cerca de quarenta minutos, a melamina está completamente dissolvida, e, depois de mais de cerca de oitenta minutos, a capacidade de diluição de água é limitada à temperatura ambiente. Interrompe-se a condensação por arrefecimento. Depois de se adicionarem 40 ml de água, regula-se até um teor de sólidos de 73% em peso. O valor de pH da solução de resina límpida, bem escoável, é igual a 8,3; a capacidade de diluição com água é igual a 1 : 8,3 e a capacidade de armazenagem é superior a seis meses.

Exemplo 2

Numa repetição do Exemplo 1, interrompe-se a condensação já quando se atingiu uma possibilidade de diluição limitada em água com gelo (algumas

gotas de solução de resina originam turvação numa mistura de água com gelo). Obtém-se um produto diluível com água de maneira limitada, com um valor de pH igual a 8,6 e com um teor de sólidos de 66% em peso, que se pode guardar até dez semanas.

Exemplo 3

Numa repetição do Exemplo 1, condensa-se nas mesmas condições mencionadas durante cerca de 4 1/2 horas. Obtém-se um produto com uma pequena capacidade de diluição com água (1 : 1,6), um teor de sólidos de 63% em peso que é limitada pela água da reacção obtida durante a eterificação e uma capacidade de armazenagem de até três meses. O valor do pH da solução de resina não diluída é igual a 7,6.

Exemplo 4

Realiza-se a condensação de uma mistura reaccional, de acordo com o Exemplo 1, a 85°C, de modo a que é necessário um tempo de reacção de cerca de quatro horas para se obter uma resina com dados analíticos semelhantes.

Exemplo 5

Regula-se a um valor de pH igual a 8,1 uma mistura de 180 gramas de MDGE (1,5 moles) e 36 gramas de etil-trietileno-glicol (0,2 mole) com dimetilamino-etanol. Depois de se adicionarem 80 gramas de uma solução aquosa a 70% de sorbite (0,31 mole), 116 gramas de paraformaldeído (10% em peso de H₂O, 3,48 moles) e 1,38 gramas de melamina (1,10 moles; M : F = 1 : 3,18), condensa-se a 90°C durante noventa minutos e regula-se com 40 ml de água, até um teor de sólidos igual a 74% em peso. O produto (pH = 8,0) possui uma capacidade de diluição com água de 1 : 4 e pode-se armazenar

durante, pelo menos, seis semanas.

Exemplo 6

Regula-se a pH 9,3 145 gramas de MDEG (1,21 moles) e 30 gramas de glicerina (0,33 mole) com dimetilamino-etanol e mistura-se com 100 gramas de melamina (0,8 mole) e 85 gramas de paraformaldeído (10% em peso de H_2C ; 2,55 moles; M : F = 1 : 3,21). Depois de cerca de 2 1/2 horas de condensação a 90° C, a possibilidade de diluição com água é limitada a 23° C. Depois de se interromper a reacção por arrefecimento, regula-se para um teor de matéria sólida de 69% em peso com 30 ml de H_2O . A possibilidade de diluição com água da solução de resina (pH = 8,5) é igual a 1 : 9; a capacidade de armazenagem é superior a seis meses.

Exemplo 7

Regula-se a pH 9,3 uma mistura de 145 gramas de MDEG (1,21 moles) e 39 gramas de n-butil-diglicol (0,24 mole) com dimetilamino-etanol e mistura-se com 100 gramas de melamina (0,8 mole) e 85 gramas de paraformaldeído (10% em peso de H_2O ; 2,55 moles; M : F = 1 : 3,21). A condensação realiza-se durante cerca de oitenta minutos a 90° C, até à possibilidade de diluição com água limitada (a 23° C), depois do que se regula até um teor de sólidos de 65% em peso, com 30 ml de H_2O . O produto (pH = 8,2) possui uma possibilidade de diluição com água de 1 : 11; a capacidade de armazenagem é igual a cerca de quatro semanas.

Exemplo 8

Regula-se a pH 9,1 uma mistura de 145 gramas de MDEG (1,21 moles) e 11,5 gramas de glicerina (0,125 mole) com dimetilamino-etanol. Depois de se adicionarem 100 gramas de melamina (0,8 mole) e 85

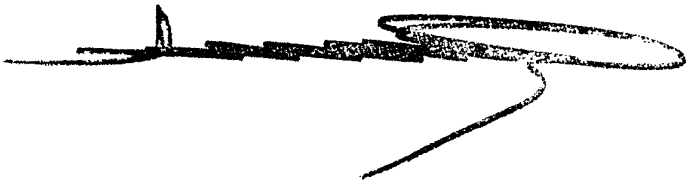
gramas de paraformaldeído (10% em peso de H_2O ; 2,55 moles; $M : F = 1 : 3,21$), condensa-se a $90^\circ C$, até a melamina se dissolver completamente (cerca de uma hora); a solução límpida, adicionam-se gota a gota 67 gramas de trietilenoglicol (0,45 mole) e depois prossegue-se a condensação a $90^\circ C$, até à possibilidade de diluição de água limitada (cerca de trinta minutos). Regula-se a solução de resina até um teor de sólidos igual a 69% em peso com 30 ml de H_2O . A possibilidade de diluição com água é igual a $1 : 12$, o valor do pH é igual a 8,1 e a possibilidade de armazenagem é igual a cerca de quatro meses.

Exemplo 9

Regula-se com dimetilamino-etanol até pH 9,1 uma mistura de 145 gramas de MDEG (1,21 moles) e 12 gramas de álcool isobutírico (0,16 mole). Na solução incorporam-se 100 gramas de melamina (0,8 mole), 85 gramas de paraformaldeído (10% em peso de H_2O ; 2,55 moles; $M : F = 1 : 3,21$) e 12 gramas de glicerina (0,13 mole). Depois de noventa minutos de condensação a $90^\circ C$, a capacidade de diluição com água é limitada e regula-se até um teor de sólidos igual a 73% em peso, com 30 ml de H_2O . A possibilidade de diluição com água do produto (pH = 8,4) é igual a $1 : 6,5$; a possibilidade de armazenagem é superior a seis meses, verificando-se uma ligeira opacidade depois de três meses.

Exemplo 10

Regula-se a pH 9,3 com dimetilamino-etanol uma mistura de 145 gramas de MDEG (1,21 moles), 15 gramas de glicerina (0,16 mole) e 25 gramas de água (1,4 moles) e mistura-se com 100 gramas de melamina (0,8 mole) e 85 gramas de paraformaldeído (10% em peso de H_2O ; 2,55 moles; $M : F = 1 : 3,21$). A condensação rea-



liza-se durante cerca de noventa minutos a 90° C, até à possibilidade de diluição com água limitada. Regula-se o produto até um teor de sólidos igual a 68% em peso com 15 ml de H₂O. A possibilidade de diluição com água da solução de resina é igual a 1 : 12; pH 9,0; a possibilidade de armazenagem é de cerca de seis semanas.

Exemplo 11

Regula-se a pH igual a 9 com dimetilamino-etanol uma mistura de 215 gramas de etil-trietilenoglicol (1,2 moles) e 24 gramas de trietilenoglicol (0,16 mole). Nesta solução, incorporam-se 100 gramas de melamina (0,8 mole), 85 gramas de paraformaldeído (10% em peso de H₂O; 2,55 moles; M : F = 1 : 3,21) e 15 gramas de glicerina (0,16 mole). Depois de cerca de quarenta minutos de condensação a 90° C, a possibilidade de diluição com água gelada é limitada. Regula-se até um teor de sólidos de 71% em peso com 30 ml de H₂O. O produto (pH = 8,2) é diluível com água de maneira ilimitada e pode armazenar-se durante dez semanas, em que se verifica uma ligeira opacidade depois de uma semana.

Exemplo 12

Mistura-se uma solução de 20 gramas de açúcar de beterraba em 200 gramas de MDLG (1,67 moles) e 10 ml de H₂O (0,56 mole) a pH 8,9 (regulado com dimetilamino-etanol) com 138 gramas de melamina (1,1 mole) e 116 gramas de paraformaldeído (10% em peso de H₂O; 3,48 moles; M : F = 1 : 3,18) e condensa-se a 90° C até se obter uma capacidade de diluição com água gelada limitada (cerca de oitenta e cinco minutos). Depois da adição de 40 ml de H₂O, obtém-se um teor de sólidos de 73% em peso com uma capacidade de diluição de água do produto ilimitada (pH = 8,4). A solução de resina fica ligeiramente turva depois de cerca de dez dias.

Exemplo 13

A pH 9,1 (regulado com dimetilamino-etanol), misturam-se 124 gramas de MDEG (1,03 moles), 24 gramas de trietilenoglicol (0,16 mole) e 15 gramas de glicerina (0,16 mole) com 100 gramas de melamina (0,8 mole) e 85 gramas de paraformaldeído (10% em peso de H_2O ; 2,55 moles; $M : F = 1 : 3,21$) e condensa-se a $90^{\circ}C$ até uma possibilidade de diluição limitada com água com gelo (cerca de setenta minutos). Com 30 ml de H_2O , regula-se o teor de sólidos de maneira a ser igual a 72% em peso. A solução de resina diluível com água de maneira ilimitada (pH 8,1) pode guardar-se durante cerca de quatro semanas, em que aparece uma ligeira opacidade depois de decorrerem cerca de três semanas.

Exemplo 14

Regulam-se a pH 9,1 com dimetilamino-etanol, 145 gramas de MDEG (1,21 moles), 20 gramas de 1,3-propilenoglicol (0,26 mole) e 16 gramas de dietilenoglicol (0,15 mole) e adicionam-se 100 gramas de melamina (0,8 mole) e 85 gramas de paraformaldeído (10% em peso de H_2O ; 2,55 moles; $M : F = 1 : 3,21$). Realiza-se a condensação a $95^{\circ}C$, até a possibilidade de diluição com água contendo gelo se tornar limitada (cerca de quarenta e cinco minutos). Depois de se adicionarem 30 ml de H_2O , a solução de resina diluível com água de maneira ilimitada possui um valor de pH de 8,5 e um teor de sólidos igual a 66% em peso. O produto, depois de decorrida cerca de uma semana, fica ligeiramente turvo.

Regulam-se a pH 9,3 com dimetilamino-etanol 120 gramas de MDEG (1,0 mole), 48 gramas de solução aquosa de sorbite a 70% (0,185 mole) e 12 gramas de glicerina (0,13 mole) e mistura-se com 70 gramas de paraformaldeído (10% em peso de H_2O ; 2,1 moles) e com 83 gramas de melamina (0,66 mole; $M : F = 3,18$ moles).



Depois de um tempo de condensação de cerca de setenta minutos a 90° C, a capacidade de diluição com água contendo gelo é limitada. Depois de se adicionarem 25 ml de H₂O, a solução de resina diluível com água de maneira ilimitada possui um teor de sólidos igual a 71% em peso, um valor de pH igual a 8,3 e uma capacidade de armazenagem superior a dez semanas.

Exemplo 16

Aquece-se a 90° C uma suspensão de 160 gramas de melamina (1,27 moles) e 180 de paraformaldeído (10% em peso de H₂O; 5,4 moles; M : F = 1 : 4,25) em 330 gramas de MDEG (2,75 moles), a um valor de pH igual a 8,1. Depois de a melamina se ter dissolvido (ao fim de cerca de quarenta e cinco minutos) aquece-se até ao ponto de ebulição e arrefece-se depois lentamente. Mistura-se a solução límpida com 60 ml de H₂O. O valor de pH da solução é igual a 8,2 e o teor de sólidos é igual a 53% em peso. A capacidade de armazenagem é igual a cerca de três semanas e a capacidade de diluição com água é ilimitada.

Exemplo 17

Com dimetilamino-etanol, regula-se a pH 9,2 uma mistura de 160 gramas de MDEG (1,33 moles) e 20 gramas de trietilenoglicol (0,13 mole) e mistura-se com 126 gramas de melamina (1 mole) e 90 gramas de paraformaldeído (10% em peso de H₂O; 2,7 moles; M : F = 1 : 2,7).

Interrompe-se a condensação realizada a 90° C ao atingir-se a possibilidade de diluição com água contendo gelo limitada (depois de cerca de quarenta e cinco minutos). Com 35 ml de H₂O, regula-se para um teor de sólidos igual a 72,5% em peso. A solução de resina (pH 7,9) pode diluir-se com água na propor-



ção de 1 : 6 e pode armazenar-se durante quatro semanas.

Exemplo 18

Com dimetilamino-etanol, regula-se a pH 9,0 uma solução constituída por 290 gramas de MDEG (2,42 moles), 24 gramas de trietilenoglicol (0,16 mole) e 15 gramas de glicerina e mistura-se com 100 gramas de melamina (0,79 mole) e 75 gramas de paraformaldeído (10% em peso de H_2O ; 6,1 moles; $M : F = 1 : 6,24$). Depois de um tempo de condensação de cinco horas, regula-se até se obter um teor de sólidos de 57% em peso com 30 ml de água. O produto (pH 7,5) pode diluir-se com água de maneira ilimitada e pode armazenar-se durante dez semanas.

Exemplo 19

Em 1016 gramas de trietilenoglicol (6,8 moles), que se regulou a pH 9,1 com dimetilamino-etanol, incorporam-se 550 gramas de melamina (4,4 moles) e 466 gramas de paraformaldeído (10% em peso de H_2O ; 14 moles; $M : F = 1 : 3,2$). Depois de um tempo de reacção de setenta e cinco minutos a $80^{\circ}C$, a possibilidade de diluição com água é limitada. Com 500 ml de H_2O , depois de se arrefecer, regula-se a obtenção do teor de sólidos de 71% em peso. A solução de resina possui um valor de pH de 7,5 e uma possibilidade de diluição com água igual a 1 : 6. A possibilidade de armazenagem é igual a quatro semanas.

Exemplo 20

Com a resina de melamina-formaldeído, preparada de acordo com o Exemplo 12, impregnam-se dez segmentos de um papel isento de electrólito com o peso de 70 g/m^2 e, em seguida, seca-se. A proporção de resina depois da secagem é igual a cerca de 60% em pe



so, sendo a humidade residual (determinada por secagem durante cinco minutos de uma amostra a 160° C) é igual a cerca de 6% em peso. Por prensagem dos papéis colocados uns por cima dos outros, realizada numa prensa de andares entre chapas de níquel, cromadas, de elevado brilho, a uma temperatura de 140° C, uma pressão de cerca de 80 bar, durante um intervalo de tempo de vinte minutos, obtém-se um laminado com cerca de 1,1 mm de espessura, no qual se mediram os valores das seguintes propriedades eléctricas:

Resistência eléctrica superficial : $1 \times 10^9 \Omega$ (DIN 53482)

Resistência à formação de riscas por arrastamento (DIN 53480) : grau KA 3 c.

Exemplo 21

Impregna-se um papel de decoração impresso com o desenho dos laivos da madeira, com a gramagem de 85 gramas, com uma solução diluída com água até 37% em peso de resina sólida, da resina de melamina-formaldeído, preparada de acordo com o Exemplo 2, até se obter uma proporção de resina igual a 35% em peso e seca-se até se obter uma humidade residual de cerca de 2% em peso.

Cola-se este papel com uma cola de acetato de polivinilo existente à venda no comércio, a frio, sobre chapa de contraplacado de aparas de madeira. Deixa-se que o papel sobressaia da placa de contraplacado de maneira correspondente à espessura da placa e, numa segunda operação, reveste-se com um adesivo apropriado por torção da folha nos rebordos, com utilização dum adesivo apropriado. A folha é tão elástica que não se observam nenhuma ruptura na formação do seu revestimento.

A impregnação confere ao papel uma elevada espessura, que possibilita a aplicação de um verniz num estado da laca correcto, tanto directamente depois da impregnação como também sobre ferramenta.

Exemplo 22

Prepara-se uma massa de prensa-gem do Tipo 152 com setenta partes em peso de resina preparada no Exemplo 17, 30 partes em peso de microcelulose, 1 parte de estearato de zinco, por impregnação por fusão a cerca de 110°C , e, mediante subsequente granulação da forma usual no comércio, com a qual se obtêm objectos prensados com a prensa de aquecimento, de acordo com a Norma DIN 53451, que possuem as seguintes propriedades :

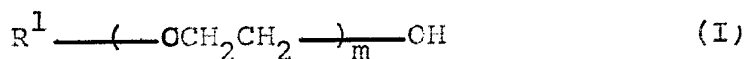
Resistência ao encurvamento DIN 52362	104 N/mm^2
Resistência ao choque (Norma DIN 53453)	8,5 KJ/m^2
Contração posterior (Norma DIN 53464)	0,8%
Resistência à formação de riscas (DIN 53480)	classe KA 3 c.

REIVINDICAÇÕES

- 1ª -

Processo para a preparação de resinas de melamina-formaldeído, caracterizado pelo facto de se fazer reagir melamina com,

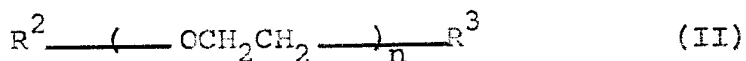
- 1) por cada mole de melamina, 2 a 7 moles de formaldeído que está sob a forma de paraformaldeído com até 10% em peso de água,
- 2) por mole de melamina, 1 até 5 moles dum éter de glicol ou de alquilglicol da fórmula geral I



na qual

R^1 significa hidrogénio ou um grupo alquilo com 1 a 4 átomos de C e m significa um número inteiro de 1 até 4, mas R^1 não pode significar hidrogénio simultaneamente com $m = 1$,

- 3) por mole de melamina, 0 a 1 mole um composto que contém diversos grupos hidroxilo da fórmula geral II

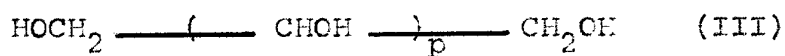


na qual

R^2 significa hidrogénio ou um grupo alquilo com 1 a 4 átomos de C,

R^3 significa um dos grupos $-CH$, CH_2CH ou $-CH_2CH_2CH$ e n significa um número inteiro de 1 a 4,

- 4) por mole de melamina, 0 a 0,5 mole dum álcool da fórmula geral III na forma de monómero ou de oligómero



na qual

p significa um número inteiro de 1 a 4,

- 5) por mole de melamina, 0 a 1 mole dum álcool monofunci

onal com 1 a 4 átomos de C,

6) por mole de melamina, 0 a 1 mole dum açúcar não redutor e

7) por mole de melamina, 0 a 2 moles de água em adição à água presente na mistura reaccional proveniente do paraformaldeído de acordo com 1),

a temperaturas compreendidas entre 70° C e o ponto de ebulição da mistura reaccional a valores de pH compreendidos entre 7 e 11.

- 2ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a reacção se realizar a temperaturas compreendidas entre 80 e 95° C.

- 3ª -

Processo de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo facto de a reacção se realizar a um pH compreendido entre 7,5 e 10.

- 4ª -

Processo de acordo com as reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo facto de se empregarem 2,5 a 6 moles de formaldeído por mole de melamina.

- 5ª -

Processo de acordo com as reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo facto de se empregarem éteres de glicol ou de alquiglicol da fórmula geral I numa quantidade compreendida entre 1,25 e 3 moles, por mole de melamina.

- 6ª -

- 20 -

Processo de acordo com as reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo facto de, como éter de glicol ou de alquilglicol, da fórmula geral I, em que R^1 significa hidrogénio, metilo ou etilo e/ou em que m significa o número inteiro 2 ou 3.

- 7ª -

Processo de acordo com as reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo facto de, como derivado de glicol da fórmula geral II, se empregar um composto da fórmula geral II em que R^2 significa hidrogénio, etilo ou n-butilo e/ou em que n significa o número 2 ou 3.

- 8ª -

Processo de acordo com as reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo facto de, como álcool da fórmula geral III se empregar um composto em que p significa o número 1 ou 4.

A requerente declara que o primeiro pedido desta patente foi apresentado na República Federal Alemã, em 25 de Setembro de 1986, sob o Nº. P 36 32 588.0.

Lisboa, 24 de Setembro de 1987



- 21 -

RESUMO

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE RESI-
NAS DE MELAMINA-FORMALDEÍDO"

A invenção refere-se a um processo para a preparação de resinas de melamina-formaldeído no qual se faz reagir melamina com paraformaldeído e com um éter de glicol e/ou de alquilglicol e eventualmente de outros compostos de hidroxilo a temperaturas compreendidas entre 70° C e o ponto de ebulição da mistura reacional a valores de pH compreendidas entre 7 e 11.