

14 6121

CIBA 1888

146121

MEMORIA DESCRIPTIVA

para

solicitar un CERTIFICADO de ADICION por "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL", a la patente sin número todavía presentada ante la Jefatura de Industria de Guipúzcoa en San Sebastián, a las 11,55 horas del día 3 de Agosto de 1938, a favor de GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL (Sociedad para la Industria Química en Basilea) domiciliada en Basilea (Suiza).

La patente de invención española sin número todavía



CLARKE, MODET Y CIA

presentada ante la Jefatura de Industria de Guipúzcoa en San
 Sebastián, a las 11,55 horas del día 3 de Agosto de 1938, por
 «Procedimiento para la preparación de productos de condensa-
 5 ción a partir de aminotriacinas, de compuestos que contienen
 grupos alcohólicos y de aldehídos», concierne a productos de
 condensación aldehídicos obtenidos por reacción de las amino-
 triacinas, aldehídos y alcoholes.

El presente invento se refiere a diversos perfec-
 10 cionamientos introducidos en el procedimiento para la obten-
 ción de éstos productos, según se describe a continuación:

Como aminotriacinas, entran en consideración las
 triacinas que presentan a lo menos un grupo amino capaz de
 reaccionar. Además, por ello se entienden triacinas que con-
 15 tienen todavía otros sustitutos, tales como los grupos amino,
 oxi, halógenos, alcoilos, arilos, aralcoilos o heterocíclicos,
 pudiendo ser sustituidos nuevamente éstos grupos por su parte.
 El representante más importante, es la 2.4.6-triamino-1.3.5-
 triacina (melamina). Como otras aminotriacinas pueden ser men-
 20 cionadas la 2-amino-1.3.5-triacina, la 2-amino-4-oxi-6-cloro-
 1.3.5-triacina, la 2-amino-4-oxi-6-fenil-1.3.5-triacina, la
 2.4-diamino-1.3.5-triacina, la 2.4-diamino-6-(p-oxifenil)-
 1.3.5-triacina, la 2-metilamino-4-amino-6-cloro-1.3.5-tria-
 cina, la 2.4-diamino-6-fenilamino-1.3.5-triacina, la 2-ami-
 25 no-4-6-di-fenilamino-1.3.5-triacina, la 2.4-6-trimetilamino-
 1.3.5-triacina, la 2.4.6-trifenilamino-1.3.5-triacina, la
 3-amino-1.2.4-fentriazoxina. Además entran en consideración
 productos de desamidación de las poliaminotriacinas, por
 ejemplo de la melamina, como/melamo, el melamo, el melomo.



CLARKE, MODET Y C^o

30

Como cuerpos que contienen grupos alcohólicos, entran en consideración los monoalcoholes e los polialcoholes con radicales alifáticos, aromáticos, hidroaromáticos e heterocíclicos. Por otra parte, con ellos se entienden compuestos que a parte de los grupos alcohólicos contienen además otros sustitutos capaces de reaccionar, como por ejemplo grupos de aldehído, de cetona, carboxílicos, de halógeno e amino, cuyos grupos, en caso dado, también pueden ser sustituidos a su vez.

35

40

Entre los monoalcoholes y los polialcoholes de los diversos grupos indicados, se citan por ejemplo: el alcohol etílico, el alcohol butílico, el butanol etílico, el hexanol etílico, el alcohol láurico, el alcohol cetílico, el alcohol esteárico, el alcohol alílico, el alcohol oléico, el glicol, la glicerina, la manita, la sobita, el alcohol benílico, el terpineol, el borneol, el abietinol, los alcoholes de lanolina, el alcohol furfúrico, etc.

45

50

Entre los monoalcoholes y los polialcoholes que contienen todavía otros sustitutos, se citan por ejemplo los alcoholes cetónicos y los alcoholes aldehídicos tales como el aldol, el glicolaldehído, el glicerinaldehído; el grupo de los hidratos de carbono, por ejemplo la glucosa, el azúcar de caña, el trióxosano así como sus polímeros como la dextrina, el almidón, la goma arábiga, la goma de tragante, etc.; los alcoholes halogenados como el alcohol cloretílico, la clorhidrina glicólica, la clorhidrina glicerínica, el hidrato de cloral; los ácidos oxicarboxílicos tales como el ácido tartárico, el ácido málico, el ácido ricinoléico, el

55



CLARKE, MODET Y ^{ca}

ácido sacárico o sus ésteres, etc.; los aminoalcoholes como la mono-, di- y trietanolamina, etc..

60 Entre los polialcoholes son además de importancia aquellos en los que una parte de los grupos oxi se halla esterificada o eterificada. Para ello se citan los éteres glicolmonoéstericos, el acetato de glicol, los ésteres glicéricos monoéstericos y diéstericos como la dietilina, luego además,

65 la ciclohexanoglicerina ($O\alpha$, $O\beta$ -ciclohexiliden-glicerina), los monoésteres y diésteres de glicerina, por ejemplo ácidos grasos saturados o no saturados. Del mismo modo pueden ser empleados los ésteres resínicos con grupos hidroxílicos libres del tipo de las resinas alquíd, por ejemplo ésteres glicéricos del ácido ftálico, del ácido adípico o del

70 ácido sebáico, que contienen aún grupos hidroxilos libres.

En lugar de los compuestos que contienen grupos alcohólicos libres, también pueden ser empleados los que bajo las condiciones de la reacción se transforman en compuestos con grupos hidroxilos alcohólicos, por ejemplo los acetatos, los ésteres, los compuestos que se enlisan, etc..

75 Entre los grupos antes citados resultan ser especialmente ventajosos los cuerpos de los grupos oxi del tipo de los hidratos de carbono, en virtud de su fácil accesibilidad en la naturaleza.

Como aldehídos o como compuestos que separan los aldehídos, entran en consideración el formaldehído o sus polímeros, como por ejemplo el paraformaldehído o el trioximetileno; no obstante, también pueden ser utilizados otros aldehídos alifáticos, como por ejemplo el acetaldehído, el

85



CLARKE, MODET Y C.

crotonaldehído, la acroleína o igualmente aldehídos aromáticos o heterocíclicos verbigracia el benzaldehído, el furfuro, etc..

90 Les componentes de reacción pueden ser llevados a actuar unos en otros simultáneamente o en orden de sucesión cualquiera. También pueden ser añadidos todos los componentes de modo progresivo y naturalmente también pueden emplearse mezclas de los diferentes componentes.

95 Las proporciones cuantitativas de los componentes pueden variar entre límites amplios.

Del mismo modo son posibles variaciones extensas en lo que concierne a las otras condiciones de la condensación, tales como la temperatura, los disolventes y diluyentes, los cuerpos acelerantes de la reacción, por ejemplo los ácidos, las sustancias que separan los ácidos, las bases, etc.

100 Como disolventes puede recurrirse tanto al agua como a disolventes orgánicos. También puede emplearse como disolvente un exceso de compuesto que contiene grupos alcohólicos que sirve de compuesto de condensación.

105 Además, la reacción puede ser efectuada en vasija cerrada (autoclave) lo que permite que la temperatura de reacción pueda ser superior a la del punto de ebullición de los componentes de reacción y del disolvente.

110 También puede ser llevada a cabo la reacción en ausencia de disolventes y diluyentes.

Las propiedades de los nuevos productos de condensación son diferentes en cada caso, según la elección de las materias primas, así como de las condiciones de la reacción.



CLARKE MODY

De éste modo es factible de conseguir productos que se dis-
tinguen por su naturaleza insolera así como por una solides
115 notable a la luz y al calor, y por su resistencia a las in-
fluencias químicas. También puede variar entre amplios lí-
mites su solubilidad. Hay productos que son solubles en el
agua, otros que se disuelven en disolventes orgánicos, otros
120 todavía son insolubles en todos los disolventes usuales. En
su mayor parte, los productos son de naturaleza resinosa y,
en efecto, pueden pertenecer tanto al tipo de resina que se
endurece como a la resina que no se endurece. En el primer
caso, los productos pueden ser transformados por regla gene-
125 ral, según los procedimientos conocidos, por ejemplo por el
calor, con ayuda de catalizadores, etc. al estado endureci-
do. Los productos que no se endurecen pueden ser transfor-
mados, en caso dado, en productos capaces de endurecerse,
por ejemplo, por adición de nuevas cantidades de aldehido,
130 particularmente formaldehido, o productos que ceden aldehido.

Debido a ésta multiplicidad en las propiedades de
los productos, también es muy extenso el campo de su apli-
cación.

Los productos que se endurecen rápidamente dan
135 por sí solos o juntamente con medios plastificantes o con
medios de relleno tales como materias fibrosas u otras and-
logas, mezclas de molienda que pueden ser moldeadas en la
prensa caliente. Los objetos prensados así obtenidos son
muy resistentes al agua y al calor, presentando además buo-
140 nas propiedades mecánicas.



CLARKE, MODET Y CIA

Debido a sus buenas propiedades, los nuevos productos son apropiados para servir de un modo general como aglutinantes, por ejemplo para encolar madera, papel, telas, para la fabricación de madera artificial con materias fibrosas, cercho artificial, cola para brocha, para la fijación de materias colorantes, de insecticidas, fungicidas y productos análogos, sobre soportes de cualquier naturaleza.

De una manera análoga se pueden impregnar tiras de materias fibrosas y luego juntarlas en la prensa caliente, para formar cuerpos homogéneos laminados.

Otro gran campo de aplicación para las nuevas materias, reside en la técnica de los barnices. Los productos pueden ser empleados por sí mismos como barnices. También pueden ser añadidos a otros barnices o lacas, por ejemplo para volver más duros a éstos últimos o más resistentes al agua. Lo mismo, resulta igualmente importante el empleo con éstos productos de aceites que se secan al aire, para la fabricación de pinturas y estucos.

Por otra parte, los nuevos productos también se prestan para ser fundidos en objetos de moldes. En éste caso se obtienen cuerpos claros como el cristal, que resisten al agua y que presentan una buena solidez mecánica.

Las nuevas materias también son susceptibles de una utilización amplia en la química textil, por ejemplo en el apresto, para volver resistente al arrugamiento, para reducir la tendencia al hinchamiento, como espesantes o aticantes, o como medio de ablandamiento, como productos de fijación resistente al lavado de aprestos, para la fabricación de materias tejidas e estampadas.



CLARKE, MODET Y C^{ia}

170 Las propiedades de los productos pueden, además,
ser modificadas por el hecho de que en lugar de emplear sólo
las aminotriacinas, cuerpos que contienen grupos alcohólicos
y aldehídos, la condensación sea efectuada bajo adición si-
multánea o subsiguiente de otros cuerpos que pueden reaccio-
175 nar con grupos amino, grupos alcohólicos o grupos de aldehí-
do. Como adición de ésta naturaleza pueden citarse, a título
de ejemplo, las aminas, las amidas, tales como la anilina, la
urea, tiourea, la sulfamida, luego los fenoles cloruros de
ácidos, etc.. Una adición de ésta clase resulta práctica
180 cuando, por ejemplo, uno de los tres componentes de partida
se halla presente en exceso. En éste caso, pueden formarse
mezclas de diversos productos de condensación.

Cuando se emplean aminotriacinas, alcoholes y al-
dehídos que a parte del grupo amino, del grupo alcohólico o
185 del grupo de aldehído, contienen además otros grupos de
reacción tales como grupos halogenuros, carboxilos, carboni-
los, hidroxilos, amino y otros, es además posible hacer reac-
cionar éstos grupos total o parcialmente con otros cuerpos
de reacción tales como los cloruros o anhídridos de ácidos,
alcoholatos, sales de ácidos carboxílicos, aminas y amidas.
190 Para ésta reacción son utilizables, además, materias que de
su parte, pueden ser transformadas al propio tiempo o ulte-
riormente con otras materias capaces de reaccionar.

También es posible mezclar o condensar los nuevos
195 productos de condensación con resinas artificiales o natura-
les. Además, se pueden añadir en cualquier estado de la con-
densación otras sustancias tales como materias colorantes,



CLARKE, MODET Y C^{IA}

1 materias de relleno, materias de ablandamiento, agentes hidrófilos e hidrófobos, etc.

200 El procedimiento se explica en los ejemplos siguientes en los cuales todas las indicaciones cuantitativas son dadas en partes en peso.

E J E M P L O 1.
 =====

126 partes de melamina (1 mol.), 216 partes de una
 205 solución alcohólica de formaldehído al 42 % (3 mol.), 200 partes de alcohol absoluto, y 1 parte de ácido clorhídrico concentrado (aprox. 0.01 mol.) se calientan durante una hora hasta ebullición. La solución producida es neutralizada con 1,5 partes de lejía de sosa cáustica al 30 %, en caso dado
 210 filtrada y mantenida en ebullición durante tres horas, enfriando después. Se forma una solución de condensación clara que en estado seco deja una laca clara. La solución puede ser utilizada como barniz, sola o junto con otras sustancias productoras de lacas o plastificantes conocidos en la técnica del barniz.
 215 ca del barniz.

Cuando se seca una prueba en el baño-maría hirviendo en un vacío de unos 10 mm. hasta llegar a su peso constante, se forma un producto espumoso cuyo peso es aproximadamente un 19 % superior al peso de las materias primas melamina y formaldehído. Teniendo en cuenta la formación de algunos % de agua de reacción, puede deducirse que el producto de condensación queda condensado sobre 1 mol. de melamina aproximadamente 1 mol. de alcohol etílico.

220



CLARKE, MODEL & CO.

E J E M P L O 2.

223 126 partes de melamina 91 mol. y 300 partes de co-
lución de formaldehído neutra al 30 % (3 mol.) se calientan
juntamente en el baño-maría hirviendo hasta que una prueba
diluída con agua produce una precipitación resinosa. Luego,
la solución de condensación es secada en el vacío siguiendo
230 tratándola en el vacío durante una hora más a 100°.

5 partes del producto antes descrito son tratadas
con 8 partes de alcohol benéfico puro a 130°. En corto ties-
po se forma una solución clara. Sin embargo, una prueba de
ésta solución produce nuevamente separaciones al ser enfria-
235 da. Al cabo de algunos minutos una prueba queda clara al ser
enfriada, en cambio después de añadir alcohol benéfico, pro-
duce una precipitación. La solución desarrolla constantemen-
te agua y formaldehído. Después de media hora, la viscosidad
habrá aumentado notablemente. Una prueba aún puede ser diluí-

240 da en frío en forma clara con cantidades cualesquiera de al-
cohol benéfico y con cantidades limitadas de benceno. Cuando
se le seca en el vacío de unos 0.07 mm. Hg. a 100° hasta el
peso constante, se obtiene un producto claro como el cristal,
de estructura espumosa, cuyo peso es superior en un 28 % a
245 la cantidad de producto de condensación de melamina-formal-
dehído empleada.

Cuando a 130° se sigue condensando, al cabo de 3/4
de hora el producto de condensación resulta fuertemente vis-
coso y presenta ya una tendencia a gelatinización. Una prue-
250 ba de éste producto, secada hasta su peso constante a 100°



CLARKE, MODET & Co.

en un vacío hasta 0.04 mm. Hg, hallándose en último lugar bajo forma de polvo, presenta un aumento de peso de 38 %. Consiguientemente, sobre 1 mol. de melamina queda condensada casi 3/4 mol. de alcohol bencílico en el nuevo producto.

255

E J E M P L O 3.

126 partes de melamina (1 mol.) se disuelven en 650 partes de solución de formaldehído neutro al 30 % (6.5 mol) calentadas hasta 90°, siendo luego mantenidas durante 5 minutos a 90°, enfriando después. Durante el enfriamiento, cuando se ha alcanzado una temperatura de 60°, se añaden 600 partes de alcohol y se continúa enfriando. La masa blanca separada es escurrida, lavada con alcohol acuoso al 50 % y secada. El producto así obtenido está constituido en su mayor parte de hexametilolmelamina $C_3H_6 (CH_2OH)_6 \cdot H_2O$. De este producto se disuelven hirviendo 100 partes en 200 partes en volumen de metanol, añadiendo 5 partes en volumen de una solución $\frac{n}{1}$ de ácido clorhídrico en metanol. Esta solución se calienta durante algunas horas hasta ebullición y luego se vaporiza en seco en el vacío, obteniéndose una resina clara.

260

265

CLARKE, MODET Y C^o

275

E J E M P L O 4.

324 partes del producto del párrafo 1 del ejemplo 3 (1 mol.) son tratadas en el baño-maría hirviendo, bajo

removido, en una solución de 10 partes de ácido clorhídrico (0,1 mol.), 200 partes de alcohol etílico y 1400 partes de etil-2-hexanol. Después de 20 minutos, se produce una solución débilmente turbia. Después de una hora se enfría. El producto está constituido por dos capas; primeramente se separan 500 partes por destilación en el vacío en el baño-maria hirviendo, produciéndose una solución homogénea. Después, si fuese necesario, se filtra y a continuación se concentra en el vacío hasta obtener un jarabe espeso. Este jarabe es soluble en benceno y bencina, lo mismo que en otros disolventes.

E J E M P L O 5.

120 partes de paraformaldehído (4 mol.) se disuelven en caliente en 1200 partes de alcohol etílico. Luego se añaden 126 partes de melamina (1 mol.). La mezcla se calienta a ebullición. Al cabo de algunos minutos se produce una solución clara. Esta solución es mantenida en ebullición durante 4 horas, siendo luego vaporizada a 100°, primeramente en un vacío de 10 mm. y luego en otro de unos 0.1 mm. hasta que todo olor haya desaparecido. Se forma una resina fusible, que se espesa a 100° y que se solidifica en frío. A 150° se endurece poco a poco.

E J E M P L O 6.

126 partes de melamina finamente molida (1 mol.), 450 partes de solución de formaldehído alcohólica al 40 % (6 mol.) y 1 parte de ácido clorhídrico concentrado (0.01



CLARKE, MODET Y CIA

305 mol.) se calientan durante 10 a 15 minutos en el baño-maría hirviendo hasta que todo haya quedado disuelto. Luego se añaden 100 partes de alcohol etílico, se trata durante 1 - 1 1/2 hora en el baño-maría hirviendo, enfriando después. En lugar de alcohol etílico se puede utilizar alcohol láurico, alcohol esteárico, alcohol oléico, trepíneol, alcoholes de lanolina, aceite de ricino, éster dietílico del ácido tartárico, dietilina (éter dietílico de glicerina), monoclorhidrina glicérfica, ciclohexanon-glicerina ($O\alpha$. $O\beta$ -ciclohexilidén-glicerina) y otros productos análogos. En todos los casos se forma una solución clara, que se mantiene clara al ser enfriada, o bien que se vuelve espesa hasta llegar a pastosa. Independientemente de éste aspecto, todos los productos se vuelven claros como el cristal cuando son disueltos en acetona o cuando el disolvente volátil se evaporado.



CLARKE, MODET Y CIA

EJEMPLO 7.

320 120 partes de melamina (1 mol.) se condensan con 300 partes de solución de formaldehído neutra al 30 % (3 mol.) hasta que una prueba enfriada de la solución clara, diluida con agua, produzca una precipitación de resina. Luego se añaden 100 partes de glicerina, siendo destilada la mezcla en 325 el baño-maría hirviendo en un vacío de 12 mm.. La temperatura interior aumenta paulatinamente hasta 92°. La destilación del agua practicamente ha cesado. A pesar de ésto, el producto es tratado aún durante 2 horas bajo un vacío de unos 12 mm., y aún 1 hora bajo un vacío de unos 3 a 4 mm. en el 330 baño-maría hirviendo. La masa clara es vertida en moldes y

endurecida durante 20 horas a 110°. Se obtienen objetos moldeados claros, muy duros y que poseen muy buenas calidades mecánicas.

En lugar de glicerina, también pueden emplearse otros alcoholes, por ejemplo glicol.

E J E M P L O 8.

126 partes de melamina (1 mol.) se disuelven en el baño-maria hirviendo en 200 partes de solución de formaldehído neutro al 50 % (2 mol.), y se deja reposar hasta que una prueba enfriada, mezclada con la misma cantidad de agua produzca inmediatamente una precipitación de resina. Luego se eliminan por destilación en el vacío, 70 partes de agua, siendo después mezclada la masa con 55 partes de glicerina, 110 partes de serrín y una materia colorante, y mezclada sobre cilindros calientes hasta formar un pellejo. Este último se tritura. El producto obtenido puede ser moldeado en una prensa caliente, por ejemplo a 145° durante 3 minutos, resultando de buenos objetos moldeados duros, que aumentan de peso de 1 % después de haber reposado durante 24 horas en el agua fría, y de 1,5 % después de una cocción durante 10 minutos en agua hirviendo.

E J E M P L O 9.

126 partes de melamina finamente molida (1 mol.), 450 partes de solución de formaldehído alcohólico al 40 % (6 mol.), ácido clorhídrico alcohólico (0.01 mol.) se tratan



CLARKE, MODET & C^o

en el baño-maría hirviendo hasta que todo haya quedado disuelto. Después se añade a la solución 0.01 mol. de NaOH alcohólica (solución A).

360 a).- La solución A es mezclada con 372 partes de monoglicérido del ácido ricinoléico (1 mol.) y 200 partes de alcohol absoluto. Se forma una solución clara que es mantenida en ebullición durante 5 horas. Cuando el producto obtenido es vertido sobre una bandeja y secado en el horno, se produce una película blanda clara.

365 b).- 148 partes de anhídrido ftálico (1 mol.) y 92 partes de glicerina son mantenidas a 160° durante 22 horas. Se produce una resina con un índice de ácido de 70. Esta resina es mantenida en ebullición durante 5 horas con la solución A, juntamente con 200 partes de benceno y 200 partes de alcohol absoluto. Se forma una solución clara, que
370 puede ser empleada como barniz.

c).- En la solución A se disuelven 92 partes de glicerina (1 mol.), 148 partes de anhídrido ftálico y 200 partes de alcohol absoluto; la solución resultante es tratada en capa fina, en el horno. De éste modo se obtiene un
375 barniz muy duro.

E J E M P L O 10.

380 146 partes de ácido adípico (1 mol.) y 101,2 partes de glicerina (1,1 mol.) se calientan poco a poco primeramente durante 1 hora a 155 - 160°, y después durante 1 1/2 hora a 230°, y cuando alcanzan el punto de deshielo, fusión y un índice de ácido de 30,7, ellas son inmediatamente en-



CLARKE, MODET Y CA

385 friadas, y disueltas en una mezcla de 100 partes de alcohol y 100 partes de benceno.

395 Se calientan 63 partes de melamina (0,5 mol.) con 225 partes de solución de formaldehído alcohólico al 40 % (3 mol.) hasta obtener una solución casi clara.

390 Las dos soluciones son unidas y calentadas durante 12 horas. La solución obtenida se seca sobre bases en forma de un barniz claro y brillante.

E J E M P L O 11.

395 126 partes de melamina (1 mol.), 126 partes de manita y 500 partes de solución de formaldehído industrial al 36 % (6 mol.) se condensan durante 1 1/2 hora a 70°, evaporando luego en el vacío hasta secado. El producto obtenido es moldeado en la prensa caliente a 150° durante 6 minutos, resultando objetos moldeados transparentes que, dejándolos reposar durante 24 horas en agua fría, aumentan en 1 % su peso, y en 1,6 % tratándolos durante 10 minutos en agua hirviendo.

E J E M P L O 12.

405 126 partes de melamina (1 mol.), 126 partes de anidar de caña, 600 partes de formaldehído al 30 % (6 mol.) neutro se tratan en un baño de agua hirviendo hasta que una prueba de la solución clara, diluida con agua, produzca una separación limpia de resina. La solución de condensación es secada en el vacío hasta formar un producto de estructura



CLARKE, MODET Y CA

espumosa. Este producto es luego triturado y tratado nuevamente a 100° hasta que se haya conseguido una capacidad de
 410 colado favorable al moldeo previo en la prensa caliente. Cuando el producto es prensado durante 6 minutos a 145°, se produce una pieza moldeada dura, clara como el cristal, que aumenta su peso en 0,1 % al dejarle reposar durante 24 horas en el agua, y en 2,3 % hirviéndole durante 10 minutos en el
 415 agua.

Cuando en lugar de amolar de caña se emplea trihexosano o almidón soluble, y se procede de modo análogo, se obtienen igualmente objetos moldeados, claros como el cristal, que aumentan su peso en 0,4 a 0,5 % al dejarlos reposar
 420 en el agua, y en 0,6 a 2,6 % hirviéndolos en agua durante 10 minutos. Si a continuación se dejan reposar en agua los objetos así tratados, el nuevo peso varía un poco, pero su peso no baja nunca por debajo del peso original.



CLARKE, MODET Y CIA

E J E M P L O 13.

425 Se tratan durante 40 minutos en el baño-maria hirviendo 126 partes de melamina (1 mol.), 126 partes de trihexosano y 600 partes de solución de formaldehído neutro al 30 % (6 mol.). La solución de condensación obtenida, es luego secada en el vacío. El producto obtenido es soluble en forma clara en cantidades limitadas de agua fría.

100 partes de mezcla con 6 partes de sulfato de amonio y se disuelven luego en 50 partes de agua. Después se embadurnan con ésta solución hojas de chapado de abedul del Canadá de 2 mm. de espesor y se fabrican del modo conocido

435 placas de contrachapado constituidas por tres capas, prensando las hojas de chapado superpuestas durante 10 minutos mediante una presión de, por lo menos, 4 kg. por cm^2 a 100° . De éste modo se obtienen encoladuras resistentes al agua hirviendo, de gran solides.

440

E J E M P L O 14.

252 partes de melamina (2 mol.), 400 partes de solución de formaldehído industrial al 30 % (4 mol.), 370 partes de azúcar de caña se calientan en el baño-maría durante 1/4 de hora. Una prueba diluida con agua produce una precipitación de resina. Después la solución de condensación es amasada con 270 partes de celulosa, siendo luego secada y triturada.

445

Cuando el polvo de éste modo obtenido es prensado por ejemplo durante 2 minutos a 175° , se obtienen objetos moldeados que sufren un aumento de peso de 4 % al dejarlos reposar durante 24 horas en agua fría, y un aumento de peso de 2,2 % tratándoles durante 10 minutos en agua hirviendo.

450

E J E M P L O 15.

12,6 partes de melamina (0,1 mol.), 60 partes de glucosa (0,33 mol.), 160 partes de agua y 10 partes de ácido clorhídrico n/1 (0,01 mol.) se calientan hasta ebullición durante 4 horas. Se forma una solución turbia, que al ser enfriada produce separaciones en copos y granulosa. El conjunto de la masa es mezclado con 60 partes de solución de

455

CLARKE, MODET Y C^{ia}

469 formaldehido al 30 % (0,6 mol.) y se calienta nuevamente hasta ebullición durante 2 horas. Entonces se forma una solución del todo clara, que se solidifica al enfriarla para ocasionar una masa clara, muy viscosa. Se la diluye con agua, resultando una solución débilmente opalescente.

463 El producto puede ser empleado, por ejemplo, como espesante en diversos campos de la industria, por ejemplo en la química textil.

E J E M P L O 16.

470 126 partes de melamina (1 mol.), 131 partes de paraformaldehido (4,4 mol.) se disuelven en 1260 partes de cloralhidrate fundido y son mantenidas en ebullición durante unas dos horas hasta que la solución se haya espesado. Entonces el producto es tratado en el baño-maria hirviendo, en un vacío de unos 10 mm., hasta quedar duro y pulverizable.

475 Una parte del polvo obtenido es nuevamente tratada a 100° en un vacío de 0,1 mm.. Al cabo de 10 horas la disminución del peso habrá prácticamente terminado y desaparecido al propio tiempo casi por completo el olor de cloral. Con relación a la cantidad total, el producto final obtenido de éste modo
 480 está constituido por unas 300 partes. En consecuencia, el producto contiene cloral casi en cantidad doble de la melamina.

E J E M P L O 17.

485 126 partes de melamina finamente pulverizada (1 mol.)
 485 450 partes de solución de formaldehido alcohólica al 40 %



CLARKE, MODET Y CA

490 (6 mol.) y 0.01 mol. de ácido clorhídrico alcohólico se calientan en el baño-maría hirviendo hasta que todo haya quedado disuelto. Luego se añaden 120 partes de urea (2 mol.) y se trata nuevamente durante una 1/2 hora aproximadamente en el baño-maría hirviendo. La solución obtenida es espesa en estado frío. Puede ser diluida aún con alcohol y se emplea como barniz.

E J E M P L O 18.

495 126 partes de melamina (1 mol.), 180 partes de paraformaldehído (6 mol.) y 660 partes de clorhidrina glicérfica son mantenidas durante 3 horas a 90°. Luego se añaden a la solución clara 3000 partes de agua, removiendo bien. Se separa una resina brillante como la seda. Después, la masa es enfriada con hielo amasándola. La resina adquiere de 500 éste modo una consistencia viscosa. Se decanta el agua casi clara que se encuentra encima y la resina es nuevamente amasada con 500 partes de agua para efectuar un lavado sucesivo. La resina separada del agua de lavado es ahora secada en el vacío a temperatura moderada y luego disuelta en 900 505 partes de éter glicolmonometílico. La solución clara así obtenida A contiene alrededor de 30 % de resina, y la resina propiamente dicha alrededor de 11 % de cloro. Por consiguiente, han entrado en la resina por molécula de melamina más de un mol. de clorhidrina glicérfica.

510 1300 partes de la solución A (conteniendo aproximadamente 1 mol. de melamina (y 320 partes de sal de potasio seca del ácido linoléico (1 mol.) disueltas en 320 partes



CLARKE MODEL CO.

de éter glicolmonometílico, son mezcladas y calentadas hasta
 ebullición. Al cabo de dos horas y media, la mayor parte del
 515 jabón de potasa se habrá transformado, según se desprende de
 la cantidad de cloruro de potasa separado. La mezcla es man-
 tenida en ebullición durante 9 horas. Después de éste tiempo,
 la transformación es más o menos completa. La solución clara
 obtenida es separada del cloruro de potasa separado y sirve
 520 de barniz.

E J E M P L O 19.

202 partes de 2,4-diamino-6-fenilamino-1,3,5-tria-
 cina (1 mol.) y 318 partes de benzaldehído (3 mol.) se di-
 525 suelven en 250 partes de butanol hirviendo, manteniendo du-
 rante 1/2 hora a 100°; se produce una solución que queda
 clara en estado frío, y que se solidifica en el horno produ-
 ciendo un barniz claro, duro.

E J E M P L O 20.

278 partes de 2-amino-4,6-difenilamino-1,3,5-tria-
 530 cina (1 mol.), 300 partes de solución de formaldehído alcohó-
 lica al 40 % (4 mol.) y 300 partes de alcohol absolute, son
 mantenidas en ebullición durante 1/2 hora. Se produce una
 solución clara que, después de secada, deja un barniz claro.

E J E M P L O 21.

535 200 partes de 2-amino-4-oxi-6-fenil-1,3,5-triacina
 (1 mol.) y 90 partes de paraformaldehído (3 mol.) son mante-
 nidas en 600 partes de glicol, primeramente durante unos 10



minutos en ebullición hasta que se haya producido una solución clara, siendo luego tratadas aún durante 1/2 hora a 150°, resultando una solución que permanece clara en frío.

E J E M P L O 22.

163 partes de 3-amino-1.2.4-fotriaxoxina (1 mol.), 300 partes de solución de formaldehído al 30 % (3 mol.), 100 partes de ácido clorhídrico n/1 (0,1 mol.) y 1000 partes de agua, se calientan juntamente en el baño-maría. Después de algunos minutos, se forman en la mezcla de reacción grumos resinosos. La mezcla es tratada aún durante 1/4 de hora en el baño-maría malaxándola, enfriando después. Entonces la resina se solidifica, se la tritura, se la oscurece, lavando y secándola finalmente.

1 parte de una resina es disuelta en caliente con 0,6 partes de glicol en 50 partes de etil-2-butanol. No obstante, al enfriar, la resina se precipita nuevamente. La mezcla es mantenida, ésta vez, durante 8 horas en ebullición. Después de éste tratamiento, la separación no vuelve a reproducirse al enfriamiento. La solución es clara, y, después de la evaporación, deja una resina de color claro, dura en estado frío.

N O T A

Es objeto de éste certificado de adición a la patente principal sin número todavía presentada ante la Jefatura de Industria de Guipúzcoa en San Sebastián, a las 11,55 horas del día 3 de Agosto de 1938, por "Procedimien-



CLARKE, MODET Y C

to de obtención de productos de condensación de aldehído de aminotriacinas", unas mejoras en el objeto de ésta patente, que se caracterizan y definen por las reivindicaciones siguientes, que constituyen su novedad y sobre las cuales ha de recaer la propiedad y explotación exclusiva:

1).- Procedimiento para la obtención de productos de condensación, caracterizado en que se lleva a la reacción entre sí, simultáneamente o en sucesión cualquiera, aminotriacinas, compuestos que contengan grupos alcohólicos y aldehídos, respectivamente compuestos que separen aldehídos.

2).- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado, en que como aminotriacina se emplea 2.4.6-triamino-1.3.5-triacina.

3).- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que como aldehído se emplea formaldehído o un polímero de éste último.

4).- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 3, caracterizado en que como compuestos que contengan grupos alcohólicos se emplean mon alcoholes.

5).- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 3, caracterizado en que como compuestos que contengan grupos alcohólicos se emplean polialcoholes.

6).- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 3, caracterizado en que como compuesto que contengan grupos alcohólicos se emplean hidratos de carbono.

7).- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 6, caracterizado por el empleo de aminotriacinas, compuestos que contengan grupos alcohólicos y aldehídos que además de



CLARKE, MORSE & CO.

grupos amino, alcohólicos y de alérido contengan aún otros grupos capaces de reaccionar.

595 8).- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 7, caracterizado por la adición sucesiva de sustancias capaces de reaccionar con los productos de condensación, respectivamente sus componentes.

600 9).- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 8, caracterizado en que la reacción tiene lugar en presencia de catalizadores.

10).- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal, con arreglo a la presente memoria descriptiva y reivindicaciones anteriores.



852538
CLARKE, MOORE & CO

-----000000-----