

P.- 5.745.-

Nº 44.425 - Case 1.568.-



13 MAI 1917

178008

178008

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 30, Rockefeller Plaza, Nueva York, N. Y., ESTADOS UNIDOS DE AMERICA., por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LAS COMPOSICIONES DE REVESTIMIENTO".-

Este invento se refiere a composiciones plásticas y de revestimiento, tales como pinturas barnices, lacas, tintas de imprimir, composiciones para láminas y en general a composiciones formadoras de película para producir películas que



13
178008

requieran buena fuerza, dureza y poder adhesivo. Más específicamente el invento se refiere a composiciones de la clase mencionada que contienen resinas de aminotriazina y aldehído en asociación con ésteres no polimerizados o polimerizados de ácidos orgánicos polibásicos con alcoholes polihídricos, con otros componentes modificadores o sin ellos.

Se ha descubierto que los productos de condensación de la aminotriazina y aldehído, que pueden estar presentes en forma de aminotriazinas alquilólicas o arilólicas sencillas o productos de condensación simples de aminotriazinas con aldehídos heterocíclicos, tales como furfural, o en forma de los correspondientes productos de polimerización de más alto peso molecular, son compatibles con resinas alquídicas, y otros ésteres polihídricos, alcohólicos de ácidos polibásicos en todo un amplio campo de concentraciones. También se ha descubierto que estos productos de condensación de aminotriazinas y aldehídos son compatibles con lacas de nitrocelulosa que contienen resinas alquídicas y con mezclas de productos de condensación de urea o tiourea y aldehído con resinas alquídicas, así como con otras composiciones de resinas alquídicas modificadas, como a continuación se describirá en detalle.

La incorporación de productos de condensación de aminotriazinas y aldehído, tales, por ejemplo, como las resinas de melamina y formaldehído a composiciones de resina alquídica del tipo arriba descrito y otros da por resultado importantes mejoras en las composiciones plásticas y de revestimiento y resultantes. Una de las principales ventajas obtenidas por esta mezcla es la notable mejora de la resistencia térmi-



178008

ca de las composiciones resultantes que les permite endurecerse a temperatura mucho más alta con tiempos de cocción correspondientemente reducidos. Otra característica notable de la mezcla de estas dos clases de resinas es la resistencia de los productos resultantes a la intemperie, lo que da por resultado pinturas, barnices y esmaltes para el aire libre de vida eficaz más larga. Otras ventajas son mejoras del lustre y la retención de color de las pinturas y lacas que incorporan una mezcla de estas dos clases materiales.

10 Con algunas resinas alquídicas, tales como las alquídicas modificadas por aceite o ácido oleoso, pueden usarse productos de condensación de aminotriazina y aldehído que contenga cualquier proporción deseada de formaldehído. Con otras alquídicas, tales como los ftalatos, fumaratos o maleatos, glicé-
15 rólicos o glicólicos directos o modificados con ácidos grasos, se obtiene la compatibilidad óptima con productos de condensación de aminotriazina y aldehído en los cuales los dos componentes se hacen reaccionar en proporciones de 1 : 3.5 a 1 : 4.5. Otras alquídicas, como las que contienen ésteres alcohólicos polihídricos de ácidos ~~bisabos~~ alifáticos, por ejemplo, los sebacatos de glicol, son compatibles con los productos de condensación de aminotriazina y aldehído en un amplio campo de proporciones de uno y otro, pero las características físicas de la mezcla variarán al variar la cantidad de aldehído empleada.

25 Cualquiera aminotriazina que contenga una o más aminas puede hacerse reaccionar con cualquier aldehído o mezcla de aldehídos, para preparar productos de condensación que caen



dentro de la finalidad del invento. Por ejemplo, pueden usarse melamina, formoguanamina, mono-amino-1,3,5-triazina, ammelina ammelida, melam, melem, combinaciones halogenadas tales como monoclorodiamino-1,3,5-triazina obtenible de cloruro cianúrico, aminotriazinas hidrocarburo-sustituidas tales como fenil-diamino-1,3,5-triazina, monometil-diamino-1,3,5-triazina, aminotriazinas que contengan grupos amínicos sustituidos, tales como 2,4,6-tri-etil-triamino-1,3,5-triazina, o 2,4,6-trifenil-triamino-triazina etc. Cualquiera de estas o más de una, solas o en mezclas pueden hacerse reaccionar con uno o más aldehidos cualesquiera, tales como formaldehido acetaldéhido, benzaldéhido, crotonaldéhido, furfural y similares en disolventes acuosos u orgánicos. Puede usarse cualquier proporción molecular adecuada de aminotriazina y aldehido desde 1:1 a 1:6, pero como es natural pueden emplearse para fines especiales, si es necesario, cantidades mayores o menores de aldehido. Son también útiles proporciones hasta de 1:20. Como se ha indicado arriba, es grande el campo de combinaciones polihídricas de ácidos polibásicos de alcoholes que pueden mezclarse o usarse en asociación con los productos de condensación de aminotriazina y aldehido de las clases arriba descritas. Puede usarse cualquier éster de ácido polibásico de alcohol polihídrico resinofórico, bien del tipo no modificado, bien del modificado, o cualquier mezcla o combinación tal como un éster es estado no polimerizado o polimerizado con otros materiales de las mismas o distintas clases tales como ésteres o éteres de celulosa incluyendo nitrocelulosa, acetato, formato, butirato o propionato de celulosa; productos de



1347

178008

condensación de urea o tiourea y formaldehído, o resinas termoplásticas tales como resinas de acrilato, resinas de vinilita, resinas de polistireno y similares; productos de condensación de fenol y aldehído que incluyen particularmente los
5 productos de condensación solubles en aceite de formaldehído con fenoles alifáticos tales como fenol p-isopropílico o isobutílico, o cualesquiera mezclas de estos.

Pueden incorporarse cualesquiera plastificadores o ablandadores de disolvente a mezclas de los materiales arriba
10 descritos que caen dentro de la finalidad del invento, y los ablandadores de disolvente de alto punto de ebullición son especialmente útiles en la producción de lacas y tintas de imprenta. Así, por ejemplo, pueden usarse disolventes o plastificantes de alto punto de ebullición que son disolventes
15 comunes para las resinas de aminotriazina y aldehído y para el tipo particular de resina alquídica, por ejemplo, combinaciones del tipo de éster tales como ftalato dietílico o dibutílico, sebacato dibutílico o lactato etílico o butílico, disolventes del tipo de quetona, tales como benzoinbenzoato etílico o butílico clorhidrinas tales como epíclorhidrina, sustancias
20 tales como ftalida, sulfonamidas, ésteres glicólicos, como "cellosolve" y similares. También pueden usarse alcoholes de alto punto de ebullición particularmente para las tintas de imprenta en los cuales son particularmente útiles combinaciones como alcohol octílico, laurílico, octílico normal, caprílico, ciclohexanol, metil-ciclohexanol, alcohol hidrofurfurílico, butanol, pentanol, o mezclas de pentanoles isoméricos y similares.
25



178008

También pueden usarse disolvente o ablandadores de otros tipos, como aceites minerales disolventes, aceite de pino, toluol, xilol, aceite de ricino u otros aceites no secantes o semisecantes, y en general cualquiera de los disolventes, plastificadores o diluyentes que hoy se emplean en las industrias de la pintura, la laca, el barniz y la tinta de imprenta.

Otro detalle del invento consiste en la preparación de resinas de aminotriazina y aldehído en condiciones que las hacen particularmente adecuadas para la asociación o mezcla con resinas alquídicas, o mezclas que contienen resinas alquídicas de las clases que se han descrito. Aunque las condensaciones de aminotriazina y aldehído se pueden realizar en condiciones ácidas o neutras, se ha comprobado que los productos obtenidos condensando aminotriazinas con aldehídos en presencia de catalizadores alcalinos suaves, son compatibles con resinas alquídicas en un campo de proporciones más amplio que los preparados por los otros procedimientos. En particular se ha comprobado que los productos obtenidos realizando la condensación dentro de un campo de pH de 7.0 a 9.5 son los de mayor utilidad para la mezcla con resinas alquídicas.

Los catalizadores capaces de producir este campo de alcalinidad pueden ser del tipo que se puede separar fácilmente una vez terminada la reacción bien por evaporación, como en el caso del hidróxido amónico, bien por descomposición como en el caso de ciertas aminas orgánicas, bien por precipitación como en el caso de los hidróxidos de los metales alcalinos o alcalino-térreos. Pueden usarse otros catalizado-

13 M



178008

res solubles en los disolventes orgánicos usados en la preparación de pinturas y lacas, tales como fosfato tetrabutyl-amínico. El uso de catalizadores de estas clases de componentes es otro detalle importante del invento.

5 La condensación de aminotriazina y aldehído puede realizarse en condiciones acuosas o no acuosas, y los productos de condensación pueden ser en algunos casos empleados en forma de las aminotriazinas de alquilol o arilol simple, que constituyen los productos de condensación primeros o inter-
10 medios. Pero en la mayoría de los casos es preferible emplear estos productos de condensación en el estado más completamente reaccionado o polimerizado que resulta del calentamiento ulterior y con preferencia en solución en disolventes orgánicos.

15 Un procedimiento de preparar los productos de condensación de aminotriazina y aldehído en el estado más adecuado para incorporarlo a lacas o a esmaltes de resina al-
kídica, es pues, hacer reaccionar una aminotriazina, tal como melamina, formoguanámina etc. con un aldehído tal como for-
20 maldehído, hasta que se forma la triazina mono-, di-, tri-, tetra- u otra metilóica, según la cantidad de formaldehído empleada. Esta reacción pueden tener lugar en presencia de agua o en condiciones anhidras mediante el uso de paraformaldehído, en un disolvente orgánico tal como butanol, acetona, o si-
25 milares, y con preferencia a un pH de unos 8.5. Cuando se ha llegado al periodo de aminotriazina de metilol, el álcali se neutraliza preferentemente añadiéndole un ácido inorgánico tal como el fosfórico se añade más butanol u otro disolvente orga-



178008

5 nico y cualquier agua que pueda estar presente se separa por destilación azeotrópica. Luego continua el calentamiento de la solución hasta llegar al grado deseado de polimerización, con lo cual se obtiene un material de laca adecuado para mezclarlo con resinas alquídicas.

10 El invento se ilustrará con mayor detalle en los ejemplos siguientes. Pero debe entenderse que aunque estos ejemplos describen algunos de los más específicos detalles del invento, se dan primeramente para fines ilustrativos y que el invento en sus más amplios aspectos no se limita a los mismos.

Ejemplo 1.

15 365 partes de peso de formalina al 37% se neutralizan con solución de hidróxido sódico a un pH de 8.5, se añaden 126 partes de melamina y la mezcla se somete a reflujo durante hora y media o dos horas. Luego se añaden 613 partes de n-butanol y 1.7 partes de ácido fosfórico al 85%, introduciéndose el butanol gradualmente en pequeñas cantidades de manera que se mantenga una solución diáfana. Esta solución se somete a reflujo durante un periodo ulterior de una hora aproximadamente, después de lo cual se deshidrata separando por destilación una mezcla de butanol y agua. Con preferencia esta mezcla se condensa, el agua se separa por gravedad y el butanol vuelve al alambique, de manera que el procedimiento es continuo. En vez de butanol, puede usarse, si se quiere una cantidad correspondiente de tolueno.

25 La solución de resina así obtenida es muy adecuada para mezclarla con una gran variedad de soluciones de resinas



178008

alkídicas o dispersiones de las mismas para producir pinturas,
lecas y barnices de mejor resistencia al calor y al agua y ma-
jor retención del color. Por ejemplo, pueden mezclarse con
una solución de resina alquídica de tipo oxidante tal como la
5 que se usa para secar al aire y cocar acabados mates y pa-
ra esmaltes en matices blancos y claros para la aplicación
por pulverización. Esta solución de resina pueden preparar-
se como sigue:

Resina A

10 115 partes de glicerina C.P., 187 partes de aceite
de ricino y 185 partes de anhídrido ftálico se calientan a
190°C, durante 3 horas y luego gradualmente a unos 240°C, du-
rante hora y media más. Luego la hornada se mantiene a es-
ta temperatura hasta que se obtiene un número de ácido de 12
15 o más bajo, después de lo cual se enfría a unos 130-150°C.
Se añaden cantidades adecuadas de secante de cobalto y la hor-
nada se diluye con xileno a una solución al 50%.

Una resina de tipo secante similar que puede mezclarse
20 con la solución de resina de aminotriazina y aldehído des-
crita arriba es la siguiente:

Resina B

25 148 partes de peso de anhídrido ftálico, 101 partes
de glicerina y 123 partes de ácidos grasos de habas de soya
se calientan durante tres horas a unos 200°C y se mantienen
a esta temperatura para un número de ácido de 10-12. Se añ-
den luego cantidades adecuadas de tolueno, nafta hidrogenada,
xilol u otro disolvente, y la solución se agita a unos 93°C
hasta que se vuelve diáfana.



178008

Mezclas de la solución de resina de aminotriazina y aldehído con las resinas de tipo secante arriba citadas y otras análogas se hacen con preferencia a base de 15-60 partes de la resina de triazina y 85-40 partes de la alida para la formación de esmaltes de cocción. Por ejemplo, un esmalte de la composición siguiente es muy adecuado para acabados de automóviles.

Esmalte azul

	Resina A (solución 50%)	130 partes
10	Resina de melamina y aldehído (solución 50%)	70 "
	Azul de prusia	25 "
	Diluyente	60 "

Es preferible triturar el pigmento dentro de las soluciones de resina en un molino de piedras. El esmalte fragua rápidamente y por tanto es muy adecuado para aplicarlo por pulverización a una chapa de acero desnuda, acero bomberizado o capa de imprimación. Cuando se cuece durante 1 hora a unos 110°C produce una película dura y lustrosa de excelente resistencia al agua. Para esmaltes de desecación al aire, deben añadirse de 0.5 a 1.0 partes de cobalto por cada 100 partes de resina sólida y de .1 a .2 partes de albayalde como secador de naftaleno o linoleato, y el esmalte debe dejarse envejecer unos días para desarrollar lustre y velocidad de desecación. Pueden añadirse a los esmaltes de cocción, si se quiere, pequeñas cantidades de secantes.

Las mezclas de resinas de melamina y aldehído con alidas del tipo de las resinas A y B son también compatibles con la nitrocelulosa. Por ejemplo, una laca diáfana para mue-



1947

178008

bles puede basarse en la siguiente fórmula:

	Nitrocelulosa seca	100 partes
	Resina A (solución al 50%)	100 "
	Resina de melamina y aldehído (solución 50%)	50 "
5	Disolvente de lacas de ftalato dibutilico, a consistencia de pulverización	10 "

Ejemplo 2.

Las resinas de aminotriazinas y aldehídos son también compatibles con las resinas alquídicas, modificadas por aceites que contienen aceites secos tales como el de linaza, perilla, oiticica, tung y similares. Una resina típica de esta clase puede prepararse como sigue:

Resina C

1.640 partes de anhídrido ftálico, 960 partes de glicerina, 1.104 partes de ácidos grasos de linaza, 1.104 partes de aceite de linaza refinado y 552 partes de aceite de ricino se calientan a unos 225°C y se mantienen a esta temperatura durante unas 2 horas. La resina se enfría a 149°C, y debe tener un número de ácido de 6-9 aproximadamente. Luego se agita con unas 5.100 partes de toluol hasta que se obtiene una solución al 50% diáfana. Esta resina es compatible en un amplio campo de proporciones con la resina de aminotriazina y aldehído descrita en el ejemplo 1, y puede mezclarse con ella en la preparación de acabados diáfanos para la desecación al aire y la cocción, capas inferiores y esmaltes de cualquier color desecado para automóviles, muebles metálicos y similares. La mezcla es especialmente ventajosa para el uso en la preparación de lacas pigmentadas de buen endurecimiento completo y



178008

buenas propiedades de resistencia a la intemperie, lo mismo que puede usarse como vehículo de trituración para una amplia variedad de pigmentos.

5 Resinas de aminotriazina de proporciones de alde-
hidos más altas que la resina descrita en el ejemplo 1 pue-
den también mezclarse con la resina C por razón de su longi-
tud de aceite. Por ejemplo, una solución de resina prepara-
da de 126 partes de melamina y 406 partes de solución de for-
maldehído al 37% por el procedimiento expuesto en el ejemplo
10 1 se puede mezclar ^{con} esta resina. Cuando se usa en cantidades
de 15-25% basadas en el peso de la resina alquídica, mejora,
la dureza y la retención del color de las lacas y otras com-
posiciones de revestimiento que contienen la mezcla y permite
el uso de tiempos de cocción más cortos a temperaturas más
15 altas.

Un esmalte pigmentado que emplea mayores cantida-
des de resina de melamina en unión con esta resina alquídica
es el siguiente:

Esmalte verde

20	Resina de melamina y formaldehído (solución al 50% preparada como en el ejemplo 1)	80 partes
	Resina C (solución 50%)	120 "
	Negro de humo	3 "
	Barita	3 "
25	Naranja de cromo	4 "
	Amarillo de cromo oscuro	4 "
	Secante de cinc	1 "
	Diluyente	65 "



178008

También se obtienen frecuentemente resultados mejo-
 rados cuando las resinas de aminotriazina se mezclan con dos
 o más resinas alquídicas que tengan propiedades complementa-
 rias. Por este procedimiento es posible incorporar cualquier
 5 cantidad deseada de resina de aminotriazina a una gran varie-
 dad de composiciones plásticas y de revestimientos aun en ca-
 so de que uno de los componentes de la resina alquídica no es
 completamente compatible en el campo deseado, porque el otro
 componente alquídico puede hacerse servir a los efectos de un
 10 disolvente o plastificante mutuo. Ejemplo de composición
 que contiene dos resinas alquídicas de diferentes propieda-
 des es el siguiente:

Esmalte negro

15	Resina de melamina y formaldehido preparada como en el ejemplo 1 (solución 50%)	30 partes
	Resina A (solución 50%)	80 "
	Resina C (solución 50%)	90 "
	Negro de carbono	7 "
	Secante de cinc y manganeso (solución 3%)	2 "
20	Diluyente	100 "

Esta composición es muy adecuada para su uso como es-
 malte de cocción para automóviles, para revestimiento de la-
 tas, para inmersión de madera, letreros, esmalte de juguetas
 y para muchas superficies metálicas tales como acero, hierro,
 25 estaño, cobre, latón, cinc fundido etc. Cuando se cuece so-
 bre cualquiera de estas superficies durante 40 minutos a
 120°C o durante 20 minutos a 150°C forma una película dura
 y tenaz de buen lustre y excelente resistencia a la intem-
 perie.



178008

Ejemplo 3

5 Esmaltes de alta cocción del tipo de refrigerador mejoran en gran manera incorporándoles resinas de triazina y aldehído en cantidades de 20-40% basadas en el contenido total de resina. Una resina alquídica adecuada para mezcla es la siguiente:

Resina D

10 Una alquida modificada por aceite de longitud de aceite 300 se prepara haciendo reaccionar 7 moles de anhídrido ftálico, 7 moles de glicerina y 2.100 partes de aceite de ricino a 230°C hasta un número de ácido de 6-8. Esta resina se disuelve en xileno a elevadas temperaturas para formar una solución al 60%.

15 El siguiente esmalte blanco de refrigerador, es típico de una extensa clase que puede prepararse con tales resinas. En todos los casos, la incorporación de cantidades importantes de resinas de aminotriazina y aldehído, tal como productos de melamina y formaldehído, mejorará el lustre, la dureza, la retención del color y la resistencia a la grasa del
20 esmalte.

25	Resina de melamina y formaldehído (solución 50%) preparada como en el ejemplo 1	60 partes
	Resina D (solución 60%)	28 "
	Resina B (solución 50%)	92 "
	Dióxido de titanio	95 "
	Oxido de cinc	5 "
	Diluyente	100 "

Las soluciones de resina se mezclan con preferencia a alta temperatura y los pigmentos se trituran dentro de ellas

13 MA



178008

5 en un molino de bolas o de piedras. Pueden añadirse secantes de cobalto y albayalde en pequeñas cantidades (0.02% y 0.4% respectivamente) cuando se emplean tiempos de cocción más bajos, aunque pueden omitirse por completo cuando se usan las altas temperaturas de cocción que hace posibles la incorporación de la resina de melamina y formaldehído. Así, por ejemplo, la trituración de resina y pigmento de la composición descrita puede diluirse hasta la consistencia de pulverización con una mezcla de partes iguales de xileno y butanol y pulverizarse sobre superficies de chapa de acero desnudas o sobre una capa de imprimación y cocerse a unos 120°C durante tres minutos o a unos 152°C durante 15 minutos. La capa resultante tiene alto brillo y buena retención al color al exponerla a la luz.

15

Ejemplo 4

20

Cuando se usan en combinación con resinas alquídicas del tipo no secante, los productos de condensación de aminotriazina y aldehído mejorarán la dureza y la resistencia al calor de las diáfanos y pigmentadas y composiciones de revestimiento. Esta combinación de resinas puede emplearse en esmaltes de cocción de tipo alquídico directos o en lacas de nitrocelulosa.

25

El producto de condensación de melamina y formaldehído que es muy adecuado para este objeto, puede prepararse según el método expuesto en el ejemplo 1. También pueden usarse sin embargo, otros productos de condensación de diferentes proporciones de aminotriazina y formaldehído, y preparados en un estado acuoso o no acuoso; por ejemplo, puede



347

178008

prepararse un producto de condiciones anhidras por el siguiente método:

5 126 partes de melamina, 285 partes de volumen de solución de formaldehído alcohólica de 42% de fuerza, 300 partes de volumen de alcohol y 1.25 partes de volumen de ácido fosfórico al 87% se calientan juntas bajo reflujo hasta ebullición. El calentamiento continua desde 45 minutos a una hora después de lo cual la solución diluída resultante se regula a un contenido de 50% de sólidos con ulteriores cantidades de butanol.

10

Este método puede también emplearse para la producción de productos de condensación de aldehído anhidros partiendo de otras aminotriazinas que tengan por lo menos un aminogruppo reactivo tal como diamino-1.3.5-triazina, mono-amino-1.3.5-triazina, ammelina, ammelida, acetoguanamina, 2.4.6-tris-15 til-triamino-1.3.5-triazina y similares, o de combinaciones de aminotriazina polinucleares del tipo aminico secundario, tales como melam y melem. Estas combinaciones, solas o en mezclas pueden condensar con aldehídos tales como formaldehído, 20 paraformaldehído, acetaldehído, paraldehído, benzaldehído, furfural y similares en presencia de disolventes orgánicos, tales como glicerol, glicol, butanol, benceno, xileno, toluol, espíritu mineral u otros disolventes comunmente usados como diluyentes de lacas. La condensación puede realizarse en 25 condiciones alcalinas, tales como un pH de 7.5 a 9.5 aunque en algunos casos puede emplearse un pH de 5 a 7. En ambos casos, sin embargo, la alcalinidad o acidez se neutralizan con preferencia, una vez que la condensación se ha completado. Las so-



1947 178008

lucciones de resina resultantes son bien adecuadas para mez-
clarlas con resinas alquídicas de los tipos descritos en es-
te y otros ejemplos.

5 Una resina alquídica representativa del tipo no se-
cante que es adecuada para mezclarla con cualquiera de las
soluciones de resinas de aminotriazina y aldehído anterior-
res, puede prepararse por el siguiente procedimiento:

Resina E

10 1.480 partes de anhídrido ftálico, 1.050 partes
de glicerina y 1.000 partes de ácidos grasos de aceite de
coco, se cargan en una caldera de resina y se calientan a
unos 200°C lo más rápidamente posible. La hornada se man-
tiene a esta temperatura para un número de ácido de 6-8 des-
pués de lo cual se diluye con unas 4.300 partes de toluol
15 hasta formar una solución de 50%.

De 3 a 5 partes de peso de esta solución de resina
se mezclan con preferencia con una parte de una solución al
50% de una de las resinas de aminotriazina y aldehído arriba
descritas y se añade un 10% de lactato etílico. La laca
20 se reduce a la consistencia de pulverización con toluol y
puede aplicarse como una laca difusa a superficies de cha-
pas metálicas, madera o pintadas. Cuando se cuece durante
15-30 minutos a 100-120°C forma una capa dura y que no ama-
rilla de buenas características.

25 La mezcla de resinas alquídicas y de aminotriazina
puede también usarse en combinación con resinas de tipo oxi-
dante para producir lacas pigmentadas. Por ejemplo, puede
emplearse la siguiente fórmula:



178008

	Rojo de toluidina	20 partes
	Resina de triazina y formaldehido (solución 50%) preparada como arriba se describe	60 "
	Resina E	60 "
5	Resina A	80 "
	Diluyente	65 "

10 El pigmento se tritura en una parte de las soluciones de resina alquídica, y el resto de las alquídicas y la solución de resina de triazina se incorporan en un mezclador de pintura y la mezcla se diluye con xilol, butanol o una mezcla de ambos. La laca es adecuada para su empleo en acabados de automóviles en piezas de metal estampadas, juguetes y superficies de madera y puede cocerse a 90-165°C durante una longitud de tiempo adecuada.

15 Ejemplo 5

Excelentes esmaltes de cocción para muebles metálicos, vitrinas, estantes, juguetes, estufas, tableros de mesa, metal estampado, letreros, camiones y fines similares que requieran un revestimiento duro y resistente al desgaste pueden 20 hacerse con resinas alquídicas modificadas con aceite secante en unión con productos de condensación de aminotriazina y aldehido. Un ejemplo de una resina alquídica bien adecuada para estos fines es el siguiente:

Resina F

25 1.036 partes de anhídrido ftálico, 700 partes de glicarina, 1.085 partes de ácidos grasos de habas de soya y 875 partes de aceite de habas de soya se cargan en una caldera de reacción y se calientan gradualmente a unos 225°C. El calentamien-

178008



te continua a esta temperatura hasta que la reacción esté completa después de lo cual la hornada se enfría y diluye con xilol.

5 Un esmalte especialmente adecuado para aplicarlo por sumersión, revestimiento por medio de rodillos o pulverización o procedimientos baratos similares es el siguiente:

	Amarillo de cromo	80 partes
10	Resina de melamina y formaldehído (solución 50% preparado como en el ejemplo 4)	40 "
	Goma de éster (glicérido de resina)	20 "
	Resina F (solución 50%)	70 "
	Resina D (solución 60%)	30 "
	Diluyente	50 "

15 Las resinas se mezclan con preferencia a temperaturas elevadas, el pigmento se incorpora por trituración y la mezcla se reduce a la consistencia debida con el diluyente. El esmalte puede endurecerse hasta una capa tenaz y resistente al desgaste cociéndolo a temperaturas de 82 a 170°C durante 20 periodos de tiempo adecuados.

Ejemplo 6

25 En los ejemplos anteriores se han descritos lacas típicas de los tipos alquídicos directos y de alquida y nitrocelulosa. También se ha descubierto que se obtienen a menudo resultados mejorados incorporando los productos de condensación de aminotriazina y aldehído a mezclas de resinas alquídicas y resinas de urea y formaldehído tales como las que ahora se usan para esmaltes del tipo de refrigerador, esmal-

13 MA
178008



tas de cocción para la intemperie y similares. La mezcla resultante puede usarse como barniz difano o como barniz pigmentado.

5 También puede usarse en mezcla con nitrocelulosa, aceite de madera de china, aceite de ricino, caucho clorado y, en medida más limitada con barnices de aceite. Puede plastificarse añadiendo ^{ftalato} dibutilico u otros plastificantes de este tipo.

Resina G

10 Una resina de urea y formaldehído que pueda usarse para este fin se prepara como sigue:

5 moles de formaldehído en forma de solución al 37% se calientan con dos moles de urea durante unas dos horas. Luego se añade un exceso de butanol y el calentamiento se continua con destilación de una mezcla de butanol y agua
15 para dar un material soluble en disolventes orgánicos. Cuando la separación de agua ha terminado virtualmente, la resina se dispersa hasta una solución al 50% en una mezcla de butanol y xilol.

20 Un ejemplo de una fórmula que emplea resina de emi-notriazina y aldehído en unión con la anterior y una resina de tipo alquídico es el siguiente:

Esmalte de cocción rojo

	Entonador rojo de toluidina	20 partes
25	Resina de melamina y formaldehído (solución al 50%) preparada como en ejemplo 4	50 "
	Resina G (solución 50%)	50 "
	Resina A (solución 50%)	100 "
	Butanol	10 "

178008



Nafta de alquitran de hulla, hasta la consistencia de pulverización.

5 Este esmalte se puede aplicar directamente o sobre una imprimación a chapa metálica, bastidores de bicicletas, superficies de madera y similares. Pueden usarse temperaturas de cocción de 105-170°C, y los tiempos de temperaturas más altas tan breves como de 5-15 minutos darán una película dura, lustrosa y resistente al agua y a la grasa.

10 Un imprimador especialmente bueno para su uso en unión con el esmalte anterior es el siguiente:

Oxido de cinc	160 partes
Resina G (solución 50%)	180 "
Xilol	20 "

Espiritu mineral hasta la consistencia de pulverización.

15 Este imprimador se cuece con preferencia sobre chapa metálica durante 45-60 minutos a 170°C y el esmalte rojo se aplica luego como se describe arriba.

Ejemplo 7

20 La resina G de urea y formaldehído descrita en el ejemplo 6 puede también aplicarse en mezcla con resinas de triazina y formaldehído y resinas alquídicas para hacer lacas diáfnas. Una resina de aceite secante adecuada para este objeto es:

Resina H

25 14 moles de anhídrido ftálico, 11.4 moles de glicerina, 710 kg de ácidos grasos de linaza y 522 kg de aceite de linaza refinado se hacen reaccionar juntos a unos 245°C hasta un número de ácido de 50-60. La resina se enfría y di-



178008

suelve en xileno a una solución de 50%.

Un esmalte claro que es muy adecuado para aplicarlo a madera, metal, papel, linoleo para impermeabilizar superficies porosas, es el siguiente:

5	Resina G (solución 50%)	40 partes
	Resina de melamina y formaldehído (solución al 50% preparada como en el ejemplo 1	50 "
	Resina H (solución al 50%)	36 "
	Difenil clorado	15 "
10	Ftalato dibutílico	15 "
	Diluyente	50 "

Otra fórmula del mismo tipo muy adecuada para lacas de cuero difanas o pigmentadas es la que sigue:

15	Resina de melamina y formaldehído (solución 50%)	60 partes
	Resina A (solución 50%)	60 "
	Plastificante politerpénico	40 "
	Diluyente	40-70 partes

20 El esmalte se puede cocer a 65-120°C durante periodos de tiempo adecuados.

Ejemplo 8

25 Otra clase de revestimientos en los cuales los principios del presente invento son de gran valor, es aquella en que una pintura, laca o barniz que contiene un producto de condensación de aminotriazina y aldehído, tal como una resina de melamina y formaldehído se aplica como acabado sobre una capa de imprimación o superficial que contiene una resina de tipo alquídico. En acabados de esta clase, la dureza, la reten-

178008



1947

5 ción del brillo y la resistencia a la intemperie de las resinas de triazina existe en la capa o capas protectoras exteriores, al paso que las capas de imprimación y de cierre pueden ser de lacas de resina alquídica directa o de alquidas modificadas con otros componentes. En una capa compuesta de este tipo la compatibilidad de las resinas de aminotriazinas con alquidas da por resultado una mezcla uniforme de las distintas capas, al paso que la aplicación separada permite el uso de espíritu mineral y otros disolventes baratos para la capa de resina alquídica directa que no son buenos disolventes para las resinas de triazina.

10 Cuando se utiliza este detalle del invento, es también posible emplear las clases de resina de aminotriazina y aldehído que tienen la máxima dureza y resistencia a la intemperie, incluso si no tienen más que un campo limitado de compatibilidad con las resinas contenidas en las capas inferiores. También es posible, si se desea, utilizar dispersiones de resinas de aminotriazina y aldehído en agua y otros disolventes baratos, tales como melaminas de alquilol parcialmente reaccionadas que son solubles en agua y que pueden endurecerse y polimerizarse por ulterior calentamiento después de aplicarlas como capa exterior.

15 Una resina alquídica bien adecuada para su uso en capas de imprimación o superficiales bajo una capa exterior que contenga una resina de aminotriazina y aldehído es la siguiente:

Resina I

148 partes de anhídrido ftálico, 87 partes de glice-

178008



1947

5 rina, 40 partes de aceite de madera de China, 120 partes de aceites secantes mezclados y 56 partes de resina de madera se calientan rápidamente a unos 235°C, y se mantiene a esta temperatura hasta que una muestra se endurece a 45°C. Luego la resina se enfría y disuelve en xileno hasta una solución al 60%.

10 Esta puede usarse en la preparación de una capa de imprimación y superficies de cocción para su empleo en automóviles y muebles metálicos. Por ejemplo puede prepararse la siguiente composición:

	Oxido de hierro	720 partes
	Negro de carbono	20 "
	Arcilla de China	180 "
	Talco	80 "
15	Resina I (solución 60%)	370 "
	Nafta de hulla	800 "
	Secante líquido (4% Co)	0.075 partes
	Secante líquido (16% Pb)	0.25 "

20 La capa se puede secar durante la noche o cocarse durante una hora a 93-120°C.

25 Una laca directa de melamina y formaldehído puede prepararse según el método expuesto en el ejemplo 4 y aplicarse a metal en chapas tal como una carrocería de automóvil como capa de acabado en una o más manos del esmalte anterior. Alternativamente puede emplearse un esmalte que contenga una mezcla de una resina de melamina-formaldehído con una resina alquídica oxidable tal como el esmalte azul descrito en el ejemplo 1. Similarmente, puede aplicarse como capa de acabado una



178008

laca diáfana o pigmentada que contenga nitrocelulosa por ejemplo, un esmalte negro de la siguiente composición.

	Nitrocelulosa seca	100 partes
5	Solución de resina de melamina y formaldehido (al 50%, preparada como en el ejemplo 1)	200 "
	Resina E (solución al 50%)	300 "
	Ftalato dibutilico	10 "
	Acete de ricino insuflado	10 "
	Negro de carbono	40 "

10 Esta mezcla se diluye hasta consistencia de pulverización y se aplica como capa de acabado sobre la capa o capas de imprimación o superficies arriba descritas. Luego se cuece durante 18 minutos a 82°C.

Ejemplo 9

15 127 partes de ammelina (2-hidroxi-4.6-diamino-1.3.5-triazina) se mezclan con 486 partes de formaldehido al 37% y se añade solución de hidróxido sódico hasta que el pH de la mezcla es de 8.0. La mezcla se somete a reflujo durante 2-3 horas o hasta que la reacción está terminada, después de lo
20 cual se añaden 700 partes de butanol y suficiente ácido fosfórico al 35% para neutralizar el álcali libre. El agua y el butanol se destilan con separación continua y retorno del butanol hasta que la mezcla se deshidrata. Luego la concentración se ajusta al 50% de sólidos.

25 Una laca adecuada para el revestimiento de papel o cuero se prepara mezclando 160 partes de la solución de resina anterior con 100 partes de nitrocelulosa y 80 partes de una resina alquídica obtenida haciendo reaccionar 1mcl de ácido suc-



1947

178008

cínico, 1 mol de anhídrido ftálico y 2 moles de glicol de dietileno, junto con 75 partes de aceite de ricino y dilución con xilol hasta la debida consistencia.

5 Lacas similares muy adecuadas para el mismo objeto se obtienen substituyendo la resina de anmelina y formaldehido por cantidades equivalentes por un producto de condensación de formaldehido o acetaldeshido de una triazina hidrocarburo-sustituída, tal como melamina, trietilica o trifanilica.

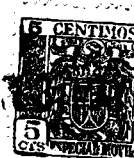
Ejemplo 10.

10 146 partes de 2-cloro-4.6-diamino-1.3.5-triazina se mezclan con 325 partes de formaldehido al 37%. La mezola se hierve hasta que se obtiene una solución diáfana después de lo cual se añaden 175 partes de metanol o etanol. Luego la solución se deshidrata por destilación al vacio con introduc-
15 ción continua de alcohol adicional, como liquido o como vapor hasta que se obtiene un jarabe diáfano. Luego se añade un peso igual de alcohol octílico.

Esta solución de resina es bien adecuada para incorporarla a tintas secantes al calor, tal como tinta tipográfica,
20 ce, tinta para revestir rodillos o similares. Una resina del tipo alquídico bien adecuada para usar a este respecto es la siguiente:

Resina J

25 Se calientan juntas 43.5 partes de anhídrido ftálico, 29 partes de glicerina C.P. de 98% y 37 partes de ácidos grasos de soya a temperaturas adecuadas hasta que reaccionan por completo. Se diluye con "Gulf FD Ink Oil" (aceite mineral disolvente de campo de ebullición de 260-287°C) hasta una solu-



347

178008

ción al 50%.

Fórmulas adecuadas que usan estos ingredientes pueden incluir lo siguiente:

		Fórmula número		
		1	2	3
5	Resina de triazina (solución al 50%)	40	15	25
	Resina J (solución al 50%)	50	70	63
	Negro carbono "Peerless u otro pigmento	10	15	12

En lugar de negro de carbono, pueden emplearse otros pigmentos en cantidades variables para producir tintas de diversos colores. Por ejemplo, 15-20 partes de azul de hierro, 25-35 partes de óxido titanio, 35-40 partes de litopon, 15-20 partes de toluidina o rojo litol, o 30-35 partes de amarillo de cromo, pueden emplearse si se desea, en vez del negro de carbono.

Tintas de imprente bien adecuadas para la desecación al calor se obtienen también sustituyendo por otros productos de condensación de aminotriazina y aldehído, en totalidad o en parte, el descrito arriba. Por ejemplo, 1 mol de melam puede calentarse con 10 moles de una solución anhidra de formaldehído o paraformaldehído en un alcohol tal como etanol o butanol, preferentemente añadiendo una pequeña cantidad de ácido sulfúrico. Cuando se obtiene una solución diáfana la mezcla se diluye con ulteriores cantidades de alcohol hasta soluciones al 50% y se usa como arriba se ha descrito.

Ejemplo 11.

Un producto de condensación de melamina y formaldehído se prepara como en el ejemplo 1 pero en lugar de N-buta-

178008



5 no. se emplean 600 partes de aceite de pino pesado. Cuando se obtiene la solución de resina, se añade suficiente alcohol octílico para hacer una solución de resina de melamina al 50% en un disolvente compuesto de 30 partes de aceite de pino pesado y 20 partes de alcohol octílico.

Tintas tipográficas negras que se secan al calor pueden prepararse de esta solución, por ejemplo, como sigue:

	Fórmula número		
	1	2	3
10 Resina de triazina (solución al 50%)	50	40	15
Resina J (solución al 50%)	45	50	70
Negro de carbono "Pacrlas"	10	5	10
Entonador de azul de hierro	5	5	5

15 En las fórmulas anteriores, la resina sintética se disuelve en una fracción de aceite mineral aromático que tiene un campo de ebullición de 220 a 276°C y que se conoce en el comercio por disolvente unión 4060-0.

Ejemplo 12.

20 Un producto de condensación de melamina y formaldehído se prepara en condiciones anhidras como se describe en el ejemplo 4. Terminada la reacción, la solución se diluye a 40% de sólidos en una mezcla de partes iguales de alcohol hidrofurfúrico y "Gulf FD Ink Oil". Tintas de aceite de rodillos
 25 negras bien adecuadas para secar al calor a 121°C durante 10-15 minutos pueden prepararse de esta solución de resina por las siguientes fórmulas:

113 M...



178008

Fórmula número

	1	2	3
Resina de melamina (solución al 40%)	50	40	30
Resina E (solución al 50% en "Gulf FD Ink Oil")	20	28	40
5 Aceite de ricino insuflado	15	20	15
Negro de carbono "Peerless"	14	10	14
Azul de álcali seco	1	2	1

10 Otros pigmentos pueden sustituir a los indicados empleando, por ejemplo, los pigmentos y las cantidades mencionadas en el ejemplo 10.

Ejemplo 13

15 1 mol de 2,4-diamino-1,3,5-triazina se calienta con tres moles de solución de formaldehído al 37% durante unas 4 horas hasta que se obtiene una solución clara. La solución se deshidrata por reflujo con ciclo-hexanol, añadiéndose más ciclohexanol continuo o intermitentemente, de manera que se obtenga al final una solución al 40-50% de la resina en ciclohexanol.

20 Una tinta litográfica de impresión en estaño puede prepararse con esta resina según la fórmula siguiente:

Resina de formoguanamina y aldehído en ciclo hexanol (solución 40-50%)	15-40 partes
Resina F (solución 60% en ciclohexanol)	43 "
25 Negro de carbono "Peerless"	10-15 "
Resina B (solución 60% en ciclohexanol)	17 "

En lugar de negro de carbono pueden emplearse otros pigmentos como se ha dicho en el ejemplo 1.



347

Ejemplo 14

178008

También pueden prepararse tintas para grabado en ro-
tativa empleando disolventes de bajo punto de ebullición para
la desecación al aire. Las tintas de esta clase pueden secar-
se al aire para impedir que se corran practicando luego calen-
tamiento a 121°C durante 5-15 minutos para que fragüen las re-
sinas (se prepara en condiciones anhidras, y por el procedimien-
to descrito en el ejemplo 4) una solución a 50% de una resina
de melamina y formaldehído en butanol, toluol, xilol y alcoho-
les metílico, etílico o propílico, las tintas típicas para la-
vados de rotativa que contienen esta resina juntos con resinas
alkídicas pueden basarse en la fórmula siguiente:

	Resina de melamina y formaldehído (solución al 50%)	15-40 partes
	Resina B (solución al 50%)	20-30 "
15	Resina E (solución al 50%)	10 partes
	Pigmento (como se dice en el ejemplo 10)	15-35 "

En algunos casos puede añadirse aceite de ricino has-
ta 15 partes a la fórmula anterior como plastificante aunque es-
to no es siempre necesario tratándose de alkidas de las longitu-
des de aceite necesarias.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los
Estados Unidos de América el 17 de diciembre de 1938 con el nú-
mero 246.499, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vi-
gente Estatuto de Propiedad Industrial.



178008

- o - N O T A - o -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5
10
12.- Mejoras introducidas en las composiciones de revestimiento formadora de películas y de curado rápido destinada a producir películas resistentes a la luz, caracterizadas por el hecho de que comprenden una mezcla compatible de resina alquídica modificada por ácido oleoso, y resina de aminotriazina y aldehído, en la cual la resina alquídica comunica tenacidad flexibilidad a la composición, y la resina de aminotriazina y aldehído le comunican las propiedades de dureza, curado rápido y resistencia a la luz.

15
13.- Mejoras introducidas en las composiciones de revestimiento según se reivindican en el punto 12, caracterizadas por el hecho de que la resina de aminotriazina y aldehído es una resina de melamina y aldehído.

20
14.- Mejoras introducidas en las composiciones de revestimiento según se reivindican en el punto 12, caracterizadas por el hecho de que la resina de aminotriazina y aldehído es un producto de condensación de melamina, formaldehído y un alcohol.

25
15.- Mejoras introducidas en las composiciones de revestimiento según se reivindican en el punto 12 caracterizadas por el hecho de que la resina alquídica es una resina alquídica modificada por un ácido de aceite secante, con lo cual también comunica propiedades adhesivas y secantes a la composición.



1947

178008

5 5º.- Mejoras introducidas en las composiciones de revestimiento según se reivindican en cualquiera de los puntos 1º a 4º, caracterizados por el hecho de que la resina alquídica se usa en mezcla con resinas de urea y formaldehído e nitrocelulosa.

10 6º.- Mejoras introducidas en las composiciones de revestimiento según se reivindican en cualquiera de los puntos 1º a 5º, caracterizadas por el hecho de que la resina de aminotriazina y aldehído constituye 15-60 partes de peso de la composición.

7º.- Mejoras introducidas en las composiciones de revestimiento.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

15 Entre líneas "con" y "ftalato", valen.

Esta Memoria consta de treinta y dos hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 13 MAY. 1947

P. A.
Alberic de Elzeburu

[Handwritten signature]