



PATENTE
DE
INVENCION

25 24 29

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS EDULCANTES INSATURADOS DE PRODUCTOS DE CONDENSACION A BASE DE AMINOTRIAZINA-FORMALDEHIDO", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- La preparaci3n de productos de condensaci3n a base de aminotriazina-formaldehido eterificados con alcohol alilico es conocida, adem3s, son conocidas tambi3n masas oxidativamente secantes que contienen tales productos de condensaci3n eterificados con alcohol alilico y un secante met3lico.
5. Los productos de condensaci3n eterificados con alcohol alilico, no obstante, presentan la desventaja de que durante el almacenamiento son disociados de los mismos reducidas cantidades de alcohol alilico. Puesto que ya las trazas m3s reducidas de alcohol alilico libre irritan muy intensamente las
- 10.

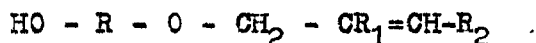


25 24 29

mucosas, se está obligado a recurrir a medidas protectoras en la aplicación de tales productos. Además, presentan la desventaja de que no muestran afinidad universal con otros compuestos oxidativamente secantes, como por ejemplo aceites secantes.

5.

Ahora bien, se ha encontrado que estas desventajas no resultan, si son utilizados, en lugar de alcohol alílico, alcoholes insaturados de fórmula general



como por ejemplo el éter mono-aliil-glicólico, en la cual R simboliza cualquier radical orgánico, R₁ y R₂ un átomo de hidrógeno, o un grupo metilo.

10.

Objeto de la presente invención, por lo tanto, son nuevos éteres de productos de condensación a base de formaldehído de aminotriazinas que contienen por lo menos dos grupos amino, con alcoholes insaturados de fórmula general

15.



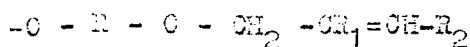
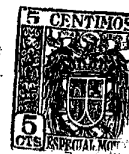
en la que significan

R un radical orgánico, particularmente un radical hidrocarburo alifático, cicloalifático, o aralifático, eventualmente substituído por átomos de halógeno y/o interrumpido por átomos de oxígeno,

20.

R₁ y R₂ un átomo de hidrógeno, o un grupo metilo, a cuyo efecto los éteres indicados contienen por grupo amino de la aminotriazina, por lo menos un radical alcohólico de fórmula

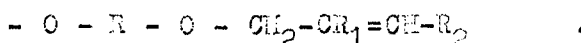
25 24 29



Los nuevos éteres insaturados de productos de condensación de aminotriazina y formaldehído son obtenidos, haciendo reaccionar un producto de condensación de formaldehído de una aminotriazina que contiene por lo menos 2 grupos amino, el cual contiene por grupo amino de la aminotriazina por lo menos un grupo de metilol, o un grupo de metilol eterificado con un alcohol alifático saturado con 1 a 4 átomos de carbono, en presencia de un catalizador de eterificación, como un ácido con tales cantidades de un alcohol de fórmula



en la que R, R₁ y R₂ tienen el significado antes indicado, de tal manera que en el éter que se va originando esté presente por grupo amino de la aminotriazina por lo menos un radical alcohólico de fórmula



La eterificación es llevada a cabo, convenientemente, a una temperatura inferior al punto de ebullición del alcohol insaturado, preferentemente inferior a 100°C y, eventualmente, al vacío.

Como productos de condensación de formaldehído de aminotriazinas que contienen por lo menos 2 grupos NH₂, apropiados para la eterificación con el alcohol insaturado, entran en consideración tales que contienen por grupo amino de la aminotriazina por lo menos un grupo de metilol libre,



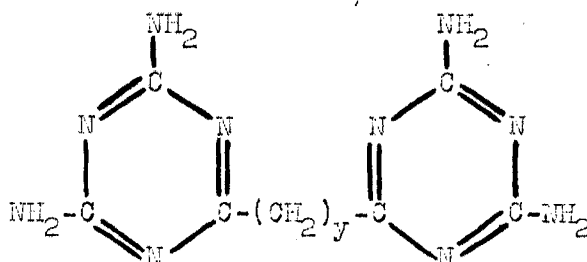
25 24 29

- o un grupo metilol eterificado con un alcohol de bajo peso molecular, como metanol, y tales que presenten, aparte de ta les grupos de metilol, grupos de metilol eterificados aún con otros alcoholes. Entre estos compuestos se indican, ante todo, productos de transposición de formaldehído y melamina. Tales productos de condensación pueden contener uno hasta seis grupos de metilol, representando ordinariamente mezclas de diversos compuestos. Se menciona la trimetilolmelamina y, particularmente, la hexametilolmelamina. Además entran en cuenta los productos de condensación de formaldehído de melaminas N-substituídas, como la N-butilmelamina, N-fenilmelamina, N-tolilmelamina, N-ciclohexilmelamina, N,N-dialilmelamina, N,N-dibencilmelamina, N-octilo terciario-melamina. Además entran en consideración los metilolcompuestos de tales derivados de la melamina que contiene aún por lo menos dos grupos amino, por ejemplo los metilolcompuestos de melam, melen, amelina, amelida, de aminotriazinas halogenosubstituídas, como la 2-cloro-4,6-diamino-1,3,5-triazina, o de aminotriazinas substituídas por grupos aloxi, como la 2-aloxi-4,6-amino-1,3,5-triazina; además metilolcompuestos de guanaminas, como la formoguanamina, acetoguanamina, n-butiroguanamina, isobutiroguanamina, metacriloguanamina, sorboguanamina, n-valeroguanamina, caproguanamina, heptanoguanamina, capriloguanamina, 4-etil-2-octanoguanamina, estearoguanamina, linoleoguanamina, Δ^3 -tetrahidrobenzoguanamina, hexahidrobenzoguanamina, 3-metil- Δ^3 -tetrahidrobenzoguanamina, 3-metilhexahidrobenzoguanamina, 3,4-dimetil- Δ^3 -1,2,5,6-tetrahidrobenzoguanamina, 3,4-dimetilhexahidrobenzoguanamina, fenilacetoguanamina, tolilacetoguanamina, benzoguanamina, o-, m- y p-toluguanamina, o-, m-, y p-xilenoguanamina, alfa- y beta-nafto



252429

guanamina; además de diguanaminas, por ejemplos tales de fórmula



(y = pequeño número entero), como la adipoguanamina. Se citan la tetrametilolbenzoguanamina y la tetrametilolacetoguanamina.

5.

Los éteres igualmente utilizables con alcoholes de bajo peso molecular pueden derivarse de los compuestos indicados y de tales alcoholes saturados, como alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol n-propílico, alcohol isopropílico, alcohol n-butílico, o alcohol isobutílico; además de tales alcoholes insaturados, como el alcohol alílico, alcohol metilílico y 2-buten-1-ol. Por ejemplo pueden ser utilizados éteres metílicos de metilolmelaminas con 3 a 6 grupos de metilol en los que 2 a 6 grupos de metilol están eterificados.

10.

Los alcoholes insaturados de fórmula I utilizados para la eterificación o reeterificación de los productos de condensación de aminotriazina y formaldehído, son di-, o polialcoholes, en los cuales está eterificado un grupo hidroxilo con alcohol alílico, alcohol metilílico o 2-buten-1-ol.

15.

Como alcoholes di- o polivalentes de esta naturaleza, de los que se derivan los correspondientes alcoholes etéreos de fórmula I, se citan :

20.

25 24 29



5. Etilenglicol, 1:2-propandiol, 1:2:4-butantriol, 1:3-propandiol, glicerina, 1:3-butandiol, 1:4-butandiol, 1:5-pentadiol, trimetilolpropano, 2-metil-n-pentandiol-2:4, n-hexandiol-2:5, 2-etilhexandiol-1,3, 2:4:6-hexantriol, éter 2:2'-dioxi-di-n-propílico, dietilenglicol, trietilenglicol; polietilenglicoles superiores, además 1-clorobutandiol-2,4, 3-cloropentandiol-1,4, glicerín-alfa-monoclorhidrina, glicerín-beta-monoclorhidrina, 3-clorobutandiol-1,2, 2-bromobutandiol-1,3, 1-cloropentandiol-2,5, 1-clorohexandiol-2,6, 2-bromohexandiol-3,6, 3-clorohexandiol-1,2; fenilglicol; finalmente polialcoholes, como son accesibles mediante hidrólisis de éteres poliglicídílicos obtenidos mediante condensación de una epihalógenohidrina y un difenol, como resorcina o bis-(4-oxifenil)-dimetilmetano en medio alcalino, o de compuestos poliepoxicídicos cicloalifáticos, como por ejemplo el 6,6'-dimetil-3,4-epoxi-hexahidrobencil-3',4'-epoxi-hexahidrobenczoato.
- 10.
- 15.
20. Alcoholes etéreos de fórmula I pueden ser obtenidos de manera particularmente cómoda mediante acumulación de por lo menos un mol de un epóxido, como óxido de estireno o, particularmente, de un óxido de alquileo, con 2-4 átomos de carbono, por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno, u óxido de butileno, a 1 mol de alcohol alílico, alcohol metalílico, o 2-buten-1-ol.
25. Los éteres según la invención representan jarabes claros, diáfanos como el agua, de baja viscosidad y casi inodoros. Presentan la propiedad valiosa de presentar en presencia de compuestos de cobalto, como por ejemplo de naftenato de Co, o de 2-etil-hexanato de Co, marcada aptitud reaccional a temperatura ambiente en presencia de oxígeno, y de propor-
- 30.

25 24 29⁻²



cionar por ejemplo revestimientos secantes al aire que ya al cabo de pocas horas son secos como polvo y sólidos a la presión, así como, a más tardar después de unos cuantos días, sólidos a rayado, siendo insolubles ampliamente en disolventes y agua.

5.

Mediante calentamiento, vg. a 80°, durante una hora, este proceso del secado puede ser acelerado muy intensamente. En tanto que a temperatura ambiente entran en consideración como bien utilizables solamente pocos secantes metálicos, por ejemplo aparte de los secantes de cobalto, también secantes de hierro y níquel, si bien estos últimos requieren tiempos de secado más largos, a temperatura aumentada pueden ser utilizados asimismo otros secantes metálicos conocidos, particularmente secantes de cromo, aluminio, calcio, o zinc.

10.

15.

Por lo tanto, constituyen objetos del invento, también las masas oxidativamente secantes que contienen los éteres según la invención y, además, secantes metálicos.

20.

El secado puede ser acelerado aún mediante una adición de peróxidos, particularmente de peróxidos orgánicos, como peróxido de benzoílo, peróxido de di-butilo terciario, Peróxido de laurilo, o hidroperóxido de hidroxiciclohexilo. Por aumento de la cantidad del secante metálico, o del peróxido, puede ser ulteriormente acortado el tiempo de secado.

25.

Los éteres insaturados según el invento, de los productos de condensación de formaldehído de aminotriazinas, particularmente de melamina, son excelentemente afines con muchos aglutinantes y disolvente usuales en la elaboración de masas y soluciones de resinas artificiales. Su aptitud de polimerización oxidativa y propiedad de secado por regla general quedan conservadas incluso en mezclas con tales aglu

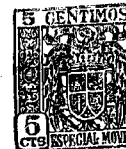
30.

25 24 29



- tinantes y disolventes. La adición de tales éteres insaturados por ejemplo a masas de revestimientos preparadas a base de aglutinantes usuales, suministra revestimiento o películas, cuya dureza y brillo por regla general son esencialmente más buenos que con los revestimientos que son obtenidos sin la adición de los nuevos éteres insaturados; a menudo también se puede comprobar una solidez a la luz más buena de los revestimientos. También se puede mejorar de modo parecido, por empleo simultáneo de los éteres insaturados, las masas de por sí conocidas de colada, laminado, masillas de emplastar, de impregnar, de empastar, de conglutinar y de moldear. Los productos elaborados a base de las mismas, por regla general, presentan mayores dureza superficial, resistencia a abrasión, mejores resistencias al agua, disolvente y productos químicos, que los productos obtenibles sin la adición de los éteres insaturados.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los éteres insaturados pueden ser adicionados ventajosamente, también a los aglutinantes derivados de aceites secantes al aire que de por sí ya reaccionan con los secantes, por cuya razón presentan propiedades secantes al aire, como por ejemplo el aceite de linaza, aceite de ricino dehidrogenado, aceite de soja, aceite de madera; además alquidorresinas, o aceites estirenizados. Pero también con la nitrocelulosa, acetilcelulosa, etilcelulosa, acetato de polivinilo, acetales de polivinilo, poliestirenos y materias termoplásticas similares, cuyas soluciones no se secan, como los aglutinantes mencionados antes, derivados de aceites secantes al aire, por sí solos oxidativamente al aire o en el horno, sino en virtud de la mera pérdida de disolvente, pueden ser logradas, mediante la adición de éteres insaturados según la invención,
- 20.
- 25.
- 30.



25 24 29

mejoras, particularmente con respecto a dureza e insolubilidad de los revestimientos o películas producidos con los mismos. Finalmente, pueden utilizarse, en combinación con tales éteres insaturados también otros compuestos, polimerizables con peróxidos, como estireno, éster vinílico, éster acrílico, acrilonitrilo, y poliésteres alfa,beta-insaturados.

5.

La cantidad del éter insaturado a adicionar a tales masas, depende de las propiedades de las demás sustancias y de las exigencias que han de satisfacer las masas, pudiendo ser variada dentro de amplios límites. Como es natural, tales mezclas pueden contener también disolventes y/o aditivos que surten efecto modificador, como emolientes, cargas orgánicas o inorgánicas, o pigmentos.

10.

Los éteres insaturados según la invención pueden ser modificados mediante reacción con alcoholes monovalentes o polivalentes, como etilenglicol, alcohol estearílico, alcohol miricílico, alcohol de aceite de linaza, y glicerina incompletamente eterificada o esterificada, como por ejemplo sus éteres parciales con alcoholes grasos superiores, o éteres parciales con ácidos grasos superiores, o con compuestos que contienen grupos carboxilo, como ácidos grasos y ácidos resínicos saturados o insaturados. Los éteres mixtos o éteres esterificados que en ello se originan son utilizables para las mismas finalidades que los éteres insaturados no modificados y son aplicados ocasionalmente ventajosamente en lugar de estos últimos.

15.

20.

25.

Particularmente ventajosa es en ciertos casos la modificación de los éteres insaturados según la invención mediante condensación de los compuestos alfa,beta-insaturados que presentan por lo menos un grupo apto para la condensa-

30.

25 24 29



- ción con los éteres insaturados indicados, Como compuestos alfa,beta-insaturados que presentan solamente un grupo apto para reaccionar con el éter de metilolaminotriazina insaturado, pueden ser utilizados compuestos que presentan por ejemplo un grupo carboxilo, hidroxilo, de cloruro de ácido, de amida de ácido, amino, o de isocianato. Al efecto son apropiados por ejemplo ácidos monocarboxílicos alfa,beta-insaturados como el ácido acrílico, ácido alfa-metacrílico, ácido alfa-cloroacrílico, ácido alfa-estirilacrílico, ácido alfa-isopropilidenaacrílico, ácido crotonico, ácido beta-2-furilacrílico, ácido cinámico, ácido alfa-fenilcinámico, ácido alfa o beta-bromocinámico, ácido alfa-metilcinámico, ácido alfa-etilcinámico, ácido beta-bromocrotonico, ácido alfa-clorocrotonico, ácido sórbico, ácido 1-ciclohexen-1-carboxílico, ácido beta-propilacrílico, monoésteres de ácidos dicarboxílicos alfa,beta-insaturados como ácidos maleico, fumárico, mesacónico y citracónico con alcoholes monovalentes, preferentemente insaturados, como alcohol alílico, o éter etilenglicolmonoalílico, así por ejemplo monoaliléster maleico, además poliésteres preparados a base de ácidos dicarboxílicos alfa, beta-insaturados que contienen por molécula 1 grupo carboxilo o 1 hidroxilo, o mezclas de poliésteres que contienen tales poliésteres. Además pueden ser utilizados también mono-, di- o triésteres de alcoholes bivalentes, trivalentes o tetravalentes y ácidos monocarboxílicos alfa,beta-insaturados, como por ejemplo éster glicolmonoacrílico o éster glicerindiacrílico. Además son apropiados, particularmente, acrilamida, así como vinilamina, divinilamina y cloruro de ácido acrílico.
- Como compuestos alfa,beta-insaturados que presentan dos o más grupos aptos para reaccionar con el éter insatura-

25 24 29



- do, como grupos carboxilo, hidroxilo, de amida de ácido, o amino libres, pueden ser utilizados por ejemplo ácidos dicarboxílicos alfa,beta-insaturados, como ácido malcico, fumárico mesacónico o citracónico, sus anhídridos o amidas; además
5. ésteres que contienen por lo menos dos grupos hidroxilo libres a base de ácidos monocarboxílicos alfa,beta-insaturados y alcoholes polivalentes, como éster glicerínmono- o pentaeritridiacrílico, productos de transposición que contienen grupos amino y/o carboxilo a base de ácidos dicarboxílicos alfa,beta-insaturados y diaminas, como etilen-, propilen-, butilen-,
10. o hexametilendiamina, así como, ante todo, los ésteres o mezclas de ésteres, fácilmente accesibles que presentan por lo menos 2 grupos carbonilo y/o hidroxilo, a base de ácidos dicarboxílicos alfa,beta-insaturados y alcoholes polivalentes, como glicol, propilenglicol, butilenglicol, glicerina o pentaeritrita.
- 15.

La transposición de los nuevos éteres insaturados con los compuestos alfa,beta-insaturados tiene lugar de modo sencillo, calentando la mezcla de los componentes de transposición, ventajosamente en presencia de un estabilizador de polimerización, como la hidroquinona, hasta poco antes que se presente la gelificación, a cuyo efecto son eliminadas las porciones volátiles, como agua y alcohol inferior, eventualmente a presión disminuída.

20.

En vez de los productos de condensación en algunos casos pueden ser aplicadas, con el mismo buen resultado, asimismo, mezclas de los éteres insaturados según la invención y de los compuestos alfa-beta-insaturados, como particularmente poliésteres de ácidos dicarboxílicos alfa,beta-insaturados y alcoholes polivalentes.

25.

30.

25 24 29



5. Para los revestimientos que han de secarse al aire a temperatura ambiente, se utiliza ventajosamente productos que están ampliamente eterificados con el alcohol etéreo insaturado de fórmula (I), mientras que para el secado al horno están bien apropiados asimismo productos eterificados menos ampliamente rápidamente termoendurentes.

10. Los revestimientos, películas y productos similares obtenidos mediante secado al aire a temperatura ambiente, o en la estufa solamente con éteres insaturados mezclados con secantes de Co, por regla general son inodoros, claros como el agua, insolubles en disolventes orgánicos, sólidos al agua, sólidos a la luz, presentando según su constitución altas durezas finales. Su tiempo de secado al aire puede ser considerablemente acortado, si los productos de partida son previamente polimerizados, por ejemplo por insuflado de aire a 150°, a cuya consecuencia es aumentada su viscosidad. También una adición de catalizadores -si bien éstos individualmente son poco eficaces- puede acertar esencialmente el tiempo de secado, con presencia por ejemplo de secador de Co.

20. Con empleo de soluciones de laca que contienen los éteres insaturados según la invención en mezcla y/o modificados con poliésteres alfa,beta-insaturados y, además, en combinación con compuestos polimerizables, como estireno, puede ser acortado adicionalmente el tiempo de secado de polvo de las películas de laca obtenidas de modo conocido por adición de sustancias ceras, como parafina. Si se utiliza como sustancias a modo de cera sales de ácidos grasos superiores y de metales secantes como por ejemplo palmitato, estearato o montanato de Co, Mg, Ca, Pb, Fe, Ni, Zn o Al, entonces los mismos surten simultáneamente efecto como secantes y como

25.

30.

25 24 29



adición para la intensificación de la aptitud de pulimentación.

5. Mediante adición de inhibidores, como azul de metileno y, particularmente, de cantidades muy reducidas de sales de cobre puede ser incrementada además notablemente la estabilidad al almacenamiento en caliente de soluciones de laca no catalizadas según la invención, así como la duración de empleo ("pot-life") de tales soluciones de laca catalizadas, sin que se presente un empeoramiento de los tiempos del secado como polvo con las películas de laca.

10. Los ejemplos siguientes dilucidarán más detenidamente el invento, sin restringir su alcance. En tanto que no se observe otra cosa, las partes en los mismos significan partes en peso, y los porcentajes tantos por ciento en peso.

15. EJEMPLO 1

20. 78 partes de un éter hexametilol-melamimhexamético, preparado mediante eterificación de hexametilol-melamina con alcohol metílico y ácido clorhídrico, según la prescripción operatoria en Helvetica Chimica Acta, Vol. XXIV, página 317E, son reeterificadas bajo adición de 0,885 partes de anhídrido ftálico con 154 partes de éter etilenglicol-monoalílico, cuya preparación es descrita más abajo, bajo buena agitación, a una temperatura interior de unos 140°C, con paulatina intensificación del vacío hasta el máximo de 18 mm de Hg, durante
25. 2 1/2 a 3 horas de modo que se pasan destilando 38 partes de alcohol metílico. Se obtienen 194 partes de un producto de eterificación claro como el agua, de baja viscosidad, pobre de clor, que al secar se convierte con adición de 0,16% de Co metálico (en forma de una solución de octoato de Co al
30. 10% en tolueno) dentro de 6 horas a 20°C y un 65% de humedad

25 24 29



relativa en una película de laca, clara, altamente brillante, que al cabo de 15 días presenta con un espesor de capa de 100 micras una dureza Sward de aproximadamente 50.

5. El monoaliléter etilenglicólico es preparado del modo siguiente :

10. 1 mol de alcohol alílico (anhidro) es mezclado con 0,5 partes de Na metálico y se incorpora a unos 60°C 0,5 mol de óxido de etileno. El alcoholato de Na formado es transformado en sosa mediante bicarbonato sódico, y la mezcla reaccional es sometida a una destilación fraccionada, a cuyo efecto se separa la fracción entre 150-170°C a base del índice de Br, o bien índice de OH, de aproximadamente 1565, o bien 550, como monoaliléter etilenglicólico.

E J E M P L O 2

15. Si se procede de modo análogo como en el ejemplo 1, pero utilizando en lugar del monoaliléter etilenglicólico 175 partes de monoaliléter trietilenglicólico (punto de ebullición = 218-220; índice de bromo = 841; índice de hidroxilo = 295), entonces se obtiene igualmente una película de laca que
20. con adición de secante de Co (0,16% de metal Co en forma de octoato) se seca al aire, la cual después de 15 días presenta con un espesor de película de 100 micras una dureza Sward de 25.

E J E M P L O 3

25. 675 partes de melaminhexametiléter hexametilólico descrito en el ejemplo 1 son mezcladas con 720 partes de una mezcla de monoaliléteres glicólicos (obtenidos de modo correspondiente a las indicaciones en el ejemplo 1 por transposición de alcohol alílico con óxido de etileno, si bien se separa por destilación sólo el exceso en alcohol alílico no
30.



25 24 29

transpuesto), añadiendo 72 partes de anhídrido maleico, y procediendo entonces de manera correspondiente al ejemplo 1. Además de 257 partes de destilado, se obtiene 1210 partes de producto de transposición que mezclado con secante de Co (0,16% de Co metálico), se seca al aire formando un revestimiento secante de buena calidad.

5.

E J E M P L O 4

75 partes del melaminhexametiléter hexametilólico descrito en el ejemplo 1 son transpuestas bajo agitación, a vacío creciente, con 75 partes de un producto de transposición a base de 1 mol de alcohol alílico con 1 mol de epiclorhidrina, cuya preparación es descrita más adelante, durante 4 horas a 130-140°C, pasándose por destilación al efecto 21 partes de porciones volátiles.

10.

Se obtienen 129 partes de un producto de esterificación pobre en olor que mezclado con secante de Co (0,15% de Co metálico en forma de octoato) se seca durante la noche, formando un revestimiento seco como polvo, y al cabo de dos días en capa delgada en una película que presenta la dureza de uña. En capa gruesa se forman arrugas.

15.

El éter glicerinclorhidrinalílico es obtenido, mezclando 1 mol de alcohol alílico con 0,65 partes de dihidrato de fluoruro de boro ($\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), dejando afluir a gotas paulatinamente y bajo buena agitación dentro de 1 hora 40 minutos 1 mol de epiclorhidrina de modo que la temperatura reaccional no rebase 100°C. Entonces se introduce durante breve tiempo NH_3 gaseoso para la formación del complejo de fluoruro de boro y amoníaco, y se separa por destilación al vacío el alcohol alílico en exceso. El éter alílico remanente en el matraz entonces aún es filtrado y luego utilizado para la trans

20.

25.

30.



posición antes descrita.

25 24 29

E J E M P L O 5

- 75 partes del melaminhexametiléter hexametilólico descrito en el ejemplo 1 son transpuestas con 75 partes de
5. un producto de transposición de 1 mol de alcohol alílico con 1 mol de éter diglicídílico de bis-(4-oxifenil)-dimetilmetano, cuya preparación es descrita más adelante, a 75°C, durante 1 1/2 horas al vacío creciente, de modo que se pasan por destilación 5 partes de porciones volátiles. Después de la
10. adición de secante de Co en forma de octoato, de modo análogo como en el ejemplo 4, se obtiene un revestimiento de laca que se seca durante la noche, formando un revestimiento seco como polvo, al cabo de 2 días en capa delgada una película dura como la uña. En capa gruesa se forman arrugas.
15. El producto de transposición de alcohol alílico con el éter glicídílico es preparado del modo siguiente :
- 174 partes de alcohol alílico son mezcladas con 1,7 partes de dihidrato de fluoruro de boro ($\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), incorporando a gotas bajo agitación dentro de 1 1/2 hora una solución de 172 partes de una epoxirresina (contenido epoxídico = 5,1 moles de equivalente epoxídico por kg) que consiste en lo esencial de éter diglicídílico de bis-(4-oxifenil)-dimetilmetano, preparada mediante condensación alcalina de epíclorhidrina y bis-(4-oxifenil)-dimetilmetano, disuelta en
20. 172 partes de dioxano, de modo que la temperatura reaccional no rebase 50°C. A una temperatura exterior de 100°C son separados por destilación al vacío el alcohol alílico en exceso y el dioxano. Se obtienen 228 partes de éter alílico que entonces es utilizado para la transposición antes descrita.
- 25.

25 24 29



EJEMPLO 6

200 partes del poliéster A insaturado, cuya preparación es descrita más adelante son bien mezcladas con 100 partes del producto de transposición preparado según el ejemplo 3 a base de mono-aliléter glicólico y hexametiléter de hexametilol-melamina bajo buena agitación a 70°C y mezcladas con 4,5 partes de una solución al 20% de acetobutirato en acetato de butilo, así como con 95 partes de estireno monómero (estabilizado con 200 mg de catecol de butilo terciario por kg), dejándolas enfriarse.

20 partes de la mezcla obtenida entonces son bien mezcladas con 5,4 partes de estireno monómero (estabilizado con 20 mg de catecol de butilo terciario por kg). Entonces es catalizado con 1,2 partes de una solución de octoato de Co en acetato de butilo (que contiene 2% de Co metálico), así como 0,6 partes de hidróperóxido de butilo terciario (al 75%). Al pulverizar o verter esta solución de laca sobre una placa de vidrio se obtienen revestimientos de laca que quedan dentro de una hora a 20°C bien secas como polvo, pudiendo ser al cabo de 6 a 8 horas ulteriores bien amoladas y pulidas, siendo muy bien resistentes a los disolventes. La duración de empleo ("pot-life") de la solución de laca catalizada es de unos 45-50 minutos. Se llega a un resultado parecido, si se agrega adicionalmente a las 1,2 partes de solución de octoato de Co 1,2 partes de una solución de octoato de calcio en acetato de butilo (conteniendo 2% de Ca metálico).

Incluso en las capas más gruesas la masa queda bien endurecida al cabo de un día. Revestimientos de laca con propiedades similares son obtenidos, si se emplea en lugar del



25 24 29

producto de reeterificación según el ejemplo 3 una cantidad igual del producto de reeterificación descrito en el ejemplo 4.

5. El poliéster insaturado A es obtenido esterificando según procedimiento conocido 1 mol de ácido fumárico, 2 moles de anhídrido ftálico, 3 moles de etilenglicol y 0,275 moles de alcohol bencílico a una temperatura interior de máximo 220°C, haciendo circular a través nitrógeno, y bajo buena agitación durante tanto tiempo, hasta que la cifra de acidez es 30.
- 10.

E J E M P L O 7

15. 240 partes del poliéster insaturado B, cuya preparación es descrita más adelante, son bien mezcladas con 150 partes de producto de reeterificación preparado según el ejemplo 3, bajo buena agitación a 70°C, mezcladas con 6 partes de una solución al 20% de acetobutirato en acetato de butilo, así como con 124 partes de estireno monómero (estabilizado con 200 mg de catecol de butilo terciario por kg) y dejadas enfriarse.
20. 20 partes de la mezcla obtenida son catalizadas de modo análogo como está descrito en el ejemplo 6, y la solución de laca es aplicada por pulverización, o vertida sobre placas de vidrio.
25. Se obtienen revestimientos de laca que quedan después de 1-2 horas a 20°C bien secos como polvo, y al cabo de 6-10 horas ulteriores absolutamente sólidos al rayado y en extremo bien resistentes a los disolventes. La duración de uso ("pot-life") de la solución de laca catalizada es de unos 30 minutos. También en las capas más gruesas la masa queda endurecida bien a fondo después de un día.
- 30.



25 24 29

El poliéster insaturado B es obtenido, transponiendo 1 mol de anhídrido maleico, 1 mol de ácido adípico y 2,1 moles de glicol entre sí de modo correspondiente al descrito en el ejemplo 6 para la preparación de poliéster A.

5. EJEMPLO 8

Si se procede de modo análogo como se describe en el ejemplo 6, pero utilizando en lugar del poliéster A una cantidad igual del poliéster C descrito abajo, entonces se obtienen revestimientos de laca que presentan propiedades similares, como las películas de laca descritas en el ejemplo 7, con la diferencia de que los revestimientos de esta naturaleza quedan secos como el polvo a 20°C ya dentro de una hora.

15. El poliéster C es obtenido, transponiendo entre sí 1,5 moles de ácido fumárico, 1,5 moles de anhídrido ftálico, 3 moles de dietilenglicol y 0,275 moles de alcohol bencílico, de modo correspondiente como está descrito en el ejemplo 6 en la preparación del poliéster A.

20. Si la mezcla no catalizada, antes preparada, de 100 partes de producto de reesterificación según el ejemplo 3, 200 partes de poliéster C, 4,5 partes de solución al 20% de acetobutirato en acetato de butilo, y 95 partes de estireno monómero (estabilizado con 200 mg de catecol de butilo terciario por kg) es mezclada, además con

25. a. 1) parte de cobre por millón de partes
b. 10) de la mezcla anterior
c. 25) (en forma de naftenato de cobre)
d. 50)

30. entonces se obtienen a 60°C productos estables al almacenamiento que pueden ser guardados durante 15 días y hasta du-



25 24 29

rante un mes sin gelatinizarse, mientras que la misma mezcla, pero sin adición de cobre ya comienza a gelatinizarse después de unas 16 horas.

5. Si las mezclas anteriores, a hasta d, son diluidas de modo correspondiente a las indicaciones en el ejemplo 6, con estireno monómero (estabilizado con 20 mg de catecol de butilo terciario por kg) y catalizadas como en el ejemplo 6, entonces es esencialmente mejorada, con conservación del tiempo bueno de secado como polvo, la duración de uso de tales soluciones de laca catalizadas mezcladas con cobre, como se aprecia por la tabla siguiente :

Mezcla de laca:	pp M Cu	Duración de uso ("pot-life") Minutos
tal cual	-	25
a	1	30
b	10	35
c	25	50
d	50	75

E J E M P L O 9

15. 200 partes del poliéster A descrito en el ejemplo 6 son mezcladas con 100 partes del producto de reeterificación según el ejemplo 3.

Entonces se ajusta con estireno monómero (estabilizado con 200 mg de catecol de butilo terciario por kg) a un contenido en seco de 75% y se cataliza con 3% de hidróperóxido de metiletilcetona (al 100%), además con, respectivamente

- 20.
1. 0,08% de Co metálico (en forma del estearato)
 2. 0,08% de Co metálico (en forma del estearato), y 2,5% de estearato de zinc.



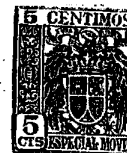
- 3. 0,08% de Co metálico (en forma del estearato), y
3,0% de triestearato de aluminio
- 4. 0,08% de Co metálico (en forma del estearato);
1,5% de estearato de zinc, y
- 5. 1% de triestearato de aluminio. Por aplicación mediante pulverización de las soluciones de laca catalizadas 1-4 se obtienen revestimientos con las propiedades siguientes :

Solución de laca catalizada	Tiempo de secado como polvo en minutos	Criterio al cabo de 7 horas
1.	45.	seco
2.	95	seco
3.	35	seco
4.	30	seco

E J E M P L O 10

- 10. 102,4 partes de una tetrametilolbenzguanamina, cuya preparación está descrita más adelante, son mezcladas con 510 partes de monoaliléter etilenglicólico, cuya preparación está descrita en el ejemplo 1, y con 37 partes de ácido clorhídrico concentrado, haciendo reaccionar durante 1 hora y 10 minutos a 25°C bajo buena agitación; entonces el ácido clorhídrico es neutralizado por adición de sosa calcinada.

- 15. Entonces es separado por filtración de la sal común que se ha formado y el monoaliléter etilenglicólico en exceso es separado por destilación a un vacío de unos 18 mm de Hg y a 70-105°C. Se obtienen 180 partes de un producto de
- 20. eterificación incoloro de baja viscosidad, débil en olor, con un índice de bromo de 896,5. Después de la adición de octoato de Co como secante, de modo análogo como en el ejemplo 1, es obtenida una película de laca que al cabo de 14 horas se seca formando un revestimiento claro, altamente brillante, y



25 24 29

que presenta después de 15 días con un espesor de capa de 35 micras, una dureza Persoz de 367. La tetrametilol-benzoguanamina es preparada de la manera siguiente :

- 187,2 partes de benzoguanamina son disueltas en 440 partes de una solución de formaldehído acuosa al 30%, cuyo pH ha sido ajustado mediante 4,9 partes en volumen de NaOH al 10% a 9,6, a 80-87°C, bajo buena agitación dentro de 10 minutos; después del transcurso de una hora son eliminadas las porciones volátiles, como agua y formaldehído en exceso dentro de 3/4 de hora a 60°C y un vacío de aproximadamente 18 mm de Hg.

Entonces se seca aún durante 15 horas a 90°C en la estufa de secado al vacío (18 mm de Hg), obteniéndose al efecto 302 partes de tetrametilolbenzoguanamina.

15. E J E M P L O 11

- Si se procede del modo análogo como en el ejemplo 10, pero utilizando en lugar de tetrametilolbenzoguanamina 81,5 partes de tetrametilolacetoguanamina que ha sido preparada según la prescripción operatoria en el ejemplo 10 para la preparación de tetrametilolbenzoguanamina a base de acetoguanamina y solución de formaldehído, entonces se obtienen 151 partes de un producto de eterificación débil en olor, de coloración ligeramente rojiza, con un índice de bromo de 928,3 que comienza dentro de breve tiempo a cristalizarse y que resulta bien soluble en una mezola de agua y alcohol 1:1. Después de la adición de octoato de Co como secante de modo análogo como en el ejemplo 1 es obtenida una película de laca que dentro de 2 horas a 120°C queda seca como el polvo y dura como la uña. Si se endurece únicamente a temperatura ambiente, entonces se obtiene un revestimiento que ha alcanza-



do después de 15 días con un espesor de capa de 30-25 micras su máximo en dureza, a cuyo efecto la dureza Persoz es de 317.

E J E M P L O 12

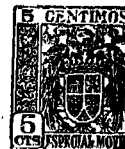
5. 195 partes de hexametiléter de hexametilolmelamina descrito en el ejemplo 1 son reeterificados bajo adición de 2,2 partes de anhídrido ftálico, con 348 partes de monoaliléter propilenglicólico, cuya preparación es descrita más adelante, bajo buena agitación a una temperatura interior de unos 130°C, así como baja paulatina intensificación del vacío hasta un máximo de 18 mm de Hg durante 7 horas, de modo que se separan por destilación 144 partes de porciones volátiles, de ellas 96 partes de alcohol metílico. Se obtienen 396 partes de un producto de eterificación claro como el agua, de baja viscosidad, débil en olor que presenta una cifra de bromo de 975.
- 10.
- 15.

Después de la adición de octoato de Co como secante de modo análogo como en el ejemplo 1 es obtenido un revestimiento que queda seco como el polvo a temperatura ambiente al cabo de 14 horas y que presenta después de 15 días con un espesor de capa de 65 micras una dureza Persoz de 115.

El mono-aliléter propilenglicólico es preparado de la manera siguiente :

25. Se mezclan 580 partes (10 moles) de alcohol alílico anhídrido con 5 partes de sodio metálico y se adicionan a 25°C 320 partes (5,5 moles) de óxido de propileno. Entonces se calienta hasta que la mezcla hierve en el reflujo y se hace reaccionar durante tres horas. Entonces el alcoholato de Na es transformado con bicarbonato sódico en sosa y la mezcla reaccional es sometida a una destilación fraccionada, sepa-
- 30.

25 24 29



rando la fracción que hierve entre 130-152°C que a base de la cifra de bromo, o bien cifra de OH, de aproximadamente 1377, o bien 483, consiste en monoaliléter propilenglicólico.

EJEMPLO 13

5. 97,5 partes del hexametiléter de hexametilolmelamina descrito en el ejemplo 1 son reeterificadas bajo adición de 1,1 partes de anhídrido ftálico con 210 partes de monometaliléter propilenglicólico, cuya preparación es descrita más adelante, bajo agitación a unos 130°C, así como bajo paulatina intensificación del vacío hasta el máximo de 18 mm de Hg durante seis horas, de manera que se separan por destilación 95 partes de porciones volátiles, de ellas 48 partes de alcohol metílico. Se obtienen 213 partes de un producto de eterificación claro como el agua, débil de olor, de baja viscosidad que presenta una cifra de bromo de 965.
10. Después de la adición de octoato de Co como secante de modo análogo como en el ejemplo 1 se obtiene un revestimiento que a temperatura ambiente al cabo de 14 horas está seco como polvo y que después de 25 días a un espesor de capa de 55 micras presenta una dureza Persoz de 95.
15. El alcohol propilenglicol-mono-metalílico es obtenido como sigue :
20. Se mezclan 720 partes (10 moles) de alcohol metalílico anhidro con 5 partes de sodio metálico y se adicionan a 25° 290 partes (5 moles) de óxido de propileno. Entonces es calentado hasta que la mezcla hierve al reflujo, haciendo reaccionar durante 4 horas. Entonces se termina la elaboración de la mezcla reaccional de modo análogo como en el ejemplo 12, separando la fracción que hierve entre 150-164°C que a base de la cifra de bromo, o bien cifra de OH, de aproxima
- 25.
- 30.

25 24 29



damente 1230, o bien 430, consiste en mono-metaliléter propi-
lenglicólico.

E J E M P L O 14

5. 39,0 partes del hexametiléter de hexametilolmelamina descrito en el ejemplo 1, son reeterificadas bajo adición de 0,44 partes de anhídrido ftálico con 89 partes de un producto de transposición de óxido de estireno con alcohol alílico (aliléter fenilglucólico), cuya preparación es descrita más adelante, bajo agitación a 145°C, así como bajo paulatina in-
10. tensificación del vacío hasta el máximo de 18 mm de Hg durante 2 horas y 20 minutos, pasándose en la destilación 13 partes de porciones volátiles. Se obtienen 116 partes de un producto de eterificación claro como el agua, débil de color, de baja viscosidad, con un índice de bromo de 669. Después
15. de la adición de octoato de Co como secante; de modo análogo como en el ejemplo 1, es obtenido un revestimiento que está seco como polvo dentro de una hora a 120°C, presentando con un espesor de capa de 50 micras una dureza según Persoz de 193.
20. El producto de transposición de óxido de estireno con alcohol alílico (aliléter fenilglucólico) es obtenido como sigue :
- Se calientan 240 partes de óxido de estireno con 232 partes de alcohol alílico en el que previamente han sido di-
25. sueltas dos partes de sodio metálico, durante 16 horas al reflujo; el alcoholato de Na formado entonces es transformado, con bicarbonato sódico, en sosa y la mezcla reaccional es so-
30. metida a una destilación fraccionada, separando la fracción que hierve a una presión de 2,0-0,3 mm de Hg a 125-167°C, que, a base de la cifra de bromo, o bien cifra de Na de 889, o bien

25 24 29



315, consiste en mono-alil-éter fenilglicólico.

EJEMPLO 15

5. Si se procede de modo análogo como en el ejemplo 14, pero utilizando en lugar de aliléter fenilglicólico 78 partes del producto de transposición de óxido de propileno con 2-buten-1-ol (2-butenol-1-éter propilenglicólico), cuya preparación está descrita más adelante, entonces se obtienen 65 partes de un producto de transposición claro como el agua, de viscosidad mediana, débil de olor, con una cifra de bromo de 834.

10. Después de la adición de octoato de Co como secante, de modo análogo como en el ejemplo 1, se obtiene un revestimiento que queda al cabo de 14 horas a temperatura ambiente, seco como polvo y en capa delgada (aproximadamente 5 micras) duro como la uña después de 3 días.

15. El producto de transposición de óxido de propileno con 2-buten-1-ol es obtenido como sigue :

20. 116 partes de óxido de propileno son calentadas al reflujo durante 6 horas con 288,4 partes de 2-buten-1-ol en que previamente han sido disueltas 2 partes de sodio metálico; entonces el alcoholato sódico formado es transformado con bicarbonato sódico en sosa y la mezcla reaccional es sometida a una destilación fraccionada, separando la fracción que hierve entre 168-178°C que consiste a base de la cifra de bromo o bien cifra de OH, de aproximadamente 1230, o bien 25. 432, en 2-butenol-1-éter propilenglicólico.

30. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo en la descripción, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se reca-

25 24 29



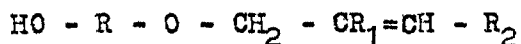
ba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.

= . =

NOTA

Descrito el invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas Nos 64 623, del 3 octubre 1.958 y 76 869, del 12 agosto 1.959, existiendo en ambas unidad de invención :

5. 1. Procedimiento para la preparación de nuevos éteres insaturados de productos de condensación a base de aminotriazina-formaldehído, caracterizado porque se hace reaccionar un producto de condensación de formaldehído que contiene por grupo amino de la aminotriazina por lo menos un grupo de metilol o un grupo metilol eterificado con un alcohol alifático saturado con 1-4 átomos de carbono, de una aminotriazina que contiene por lo menos dos grupos amino, en presencia de un catalizador de eterificación, como de un ácido, con tales cantidades de un alcohol insaturado de fórmula
- 10.
- 15.



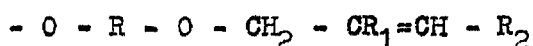
en la que significan

- R un radical orgánico, particularmente un radical hidrocarburo alifático, cicloalifático, o aralifático substituído eventualmente por átomos de halógeno y/o interrumpido por átomos de oxígeno,
- 20.

25 24 29



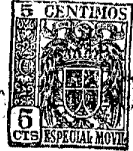
R₁ y R₂ un átomo de hidrógeno o grupo metilo, de modo que en el éter que se va formando está presente por grupo amino de la aminotriazina, por lo menos un radical alcohólico de fórmula



5. 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza como producto de condensación de aminotriazina y formaldehído uno correspondiente a base de la melamina.
10. 3. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza como producto de condensación de aminotriazina y formaldehído uno correspondiente a base de la benzoguanamina.
15. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se utiliza como alcohol insaturado un producto de condensación a base de alcohol alílico y de un óxido de alquileo con 1-4 átomo carbono.
20. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se utiliza como alcohol insaturado el monoalil-éter etilenglicólico.
25. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se condensa el producto de eterificación o bien de reeterificación obtenido ulteriormente con un compuesto alfa,beta-insaturado, como particularmente un poliéster alfa,beta-insaturado.
7. Procedimiento para la preparación de nuevos éteres insaturados de productos de condensación a base de aminotriazina-formaldehído.

= 29 =

25 24 29



Según se describe y reivindica en la presente memoria, que consta de veintinueve hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid a 2 de octubre de 1.959.

5.

CIBA SOCIETE ANONYME,

p. a.

JAMIE BERNARD MALLAS

tr : jpt
R/G/.ag.