



23 OCT 1964

PATENTE DE INVENCION

Your Case Nº. 20.075

305293

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Un método para preparar una mezcla estable líquida de éteres de metilo de melamina de hexametilol"

*Solicitante:* AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana, residente en Berdan Avenue, Township of Wayne, New Jersey, EE. UU. de A.

Esta invención se relaciona con una composición y un método para preparar la misma que comprende una mezcla física de éteres de polimetilo de melamina de hexametilol en donde el grado de metilación tiene un promedio entre aproximadamente 4,85 y



30 5293

5,15. Todavía adicionalmente, esta invención se relaciona con una mezcla normalmente líquida, transparente como el cristal, estable, de dichos éteres de metilo, cuya mezcla se maneja mucho más fácilmente que el éter de hexametilo sólido de la melamina de hexametilol, y sin embargo comprende por lo menos todas las propiedades deseables a las composiciones de revestimiento propias del éter de hexametilo.

10. Uno de los objetos de la presente invención es producir una composición que comprende una mezcla de melaminas de hexametilol altamente metiladas en donde el grado de metilación, en promedio, varía entre aproximadamente 4,85 y 5,15. Un objeto de la presente invención es producir una composición formadora de resina potencial, líquida, altamente útil como aditivo para las composiciones de revestimiento de superficie. Estos y otros objetos de la presente invención se discutirán en mayor detalle a continuación.

20. El ramo de la resina de melamina se ha desarrollado a través de un período que excede de un cuarto de un siglo. Las resinas de melamina alquiladas incluyendo las resinas de melamina metiladas, se describen en la Patente de los Estados Unidos número 25. 2.197.357.

30. El éter de hexametilo de la melamina de hexametilol se conocía a principios de 1.940 y se describe y se muestra estructuralmente en el artículo "Productos de Condensación de Melamina-Formaldehído" de Cams, Widmer y Fisch, en Plásticos Británicos, Fe

30 52 33

26



- brero de 1.943, en las páginas 508 a 520. Los desarrollos más recientes han establecido métodos más nuevos para la preparación de la hexaquismetoximetil melamina tales como en las Patentes de los Estados -
5. Unidos Números 2.918.452 y 2.998.410-11. En cada una de estas tres referencias, se muestra claramente que la hexaquismetoximetilmelamina, cuando se usa como un aditivo en las composiciones de revestimiento, comprende propiedades altamente deseables que no se
  10. habían logrado anteriormente en las composiciones de revestimiento que contenían resinas de melamina-formaldehído butiladas comercialmente obtenibles. A pesar de las grandes ventajas que pueden obtenerse mediante el uso de la hexaquismetoximetilmelamina,
  15. existe un problema de manejo puesto que la hexaquismetoximetilmelamina es normalmente un sólido parafinoso que no puede embarcarse en carros tanque no calentados, por lo menos mediante los métodos actualmente conocidos y, por lo tanto, presenta problemas
  20. para el usuario ulterior, particularmente los formuladores de revestimientos, ya que el sólido parafinoso debe quitarse manualmente del envase e introducirse mediante una etapa de disolución dentro de la formulación de revestimiento. Por otra parte, los éte-
  25. res de polimetilo eterificados de las melaminas de polimetilol, incluyendo los éteres de polimetilo de la melamina de hexametilol, despliegan ciertas propiedades menos deseables cuando se usan en composiciones de revestimiento a pesar del hecho de que es
  30. tos materiales alquilados inferiores pueden producir



30 52 90

- se en forma líquida. No solamente estos compuestos - con un grado inferior de metilación imparten menos - propiedades deseables a la composición de revesti - miento ulterior, sino que no son estables en forma -
5. líquida después de períodos comparativamente breves a temperaturas disminuídas tales como de  $-20^{\circ}\text{C}$ . A estas temperaturas inferiores los materiales menos - alquilados algunas veces se convertirán en turbios. Además, tienen una estabilidad mucho menor con vehí -
10. culos de revestimiento convencionales tales como los acrílicos que contienen alquidas de hidroxil, y otros materiales semejantes. Debido a estas razones adicio - nales, son menos deseables de usar que el sólido pa - rafinoso.
15. Ahora se ha descubierto que controlando el grado de metilación de una hexametilolmelamina con una escala estrecha estrictamente crítica, se obtiene un producto en donde el grado de metilación tiene un promedio entre aproximadamente 4,85 y 5,15 que una
20. mezcla de éteres de polimetilo de melamina de hexame - tilol puede prepararse, que es un material normalmen - te líquido aún cuando tenga un 100 por ciento del con - tenido de "sólidos", de resina, Este control del gra - do de metilación se logra principalmente regulando -
25. la cantidad del agente de metilación empleado en la reacción, aún cuando serán fácilmente evidentes otros medios para aquellos expertos en el ramo. Este pro - ducto es excesivamente estable contra las tendencias hacia la cristalización aún cuando se exponga a tem -
30. peraturas muy bajas, v. gr., de  $-20^{\circ}\text{C}$ ., durante perío

30 5293



- dos de tiempo prolongados. Todavía adicionalmente, -  
la composición de la presente invención es un líquido  
cristalino brillante que pueda embarcarse en su  
forma líquida en tambores, carros tanques y otros se  
mejantes y al momento del uso puede vaciarse dentro  
de un recipiente mezclador en cantidades controladas  
con precisión con una medida mínima de mano de obra.  
Todavía adicionalmente, esta composición líquida de  
la presente invención, cuando se usa como un aditivo  
líquido para composiciones de revestimiento imparte  
por lo menos todas las propiedades deseables a las  
composiciones de revestimiento y en ciertos casos, -  
imparte propiedades mejoradas a dichas composiciones  
a través y más allá de aquellas propiedades imparti-  
das mediante el uso del sólido parafinoso.
- 5.
- 10.
- 15.

Son ilustrativos de los tipos de composicio-  
nes de revestimiento en donde las composiciones de  
la presente invención pueden usarse a aquellos mos-  
trados en las patentes de los Estados Unidos números  
2.889.293, 2.906.724, 3.025.251 y 3.107.227.

20.

Al preparar los éteres mezclados de la pre-  
sente invención, puede utilizarse una pluralidad de  
técnicas de tratamientos diferentes. Por ejemplo, se  
puede preparar primeramente la hexametilolmelamina y  
luego, en una etapa de tratamiento separada, prose-  
guir a metilar dicha hexametilolmelamina bajo condi-  
ciones de relación molar controladas conocidas en el  
ramo a fin de producir de manera precisa el derivado  
metilado que tiene el grado deseado de metilación. -  
La hexametilolmelamina no es de hecho un material -

25.

30.



1964

30 5293

- completamente puro, sino que en vez de esto tiene un grado de metilación, que promedia entre aproximadamente 5,75 y 6,1. de grupos de metilol por mol de melamina. Teóricamente cuando menos, la melamina solamente puede aceptar como un máximo 6 moles de formaldehído por mol de melamina, a fin de formar la melamina de hexametilol. Sin embargo, ciertas determinaciones analíticas han mostrado frecuentemente que el grado de metilolación algunas veces excede de una relación de 6:1, y esta desviación aparente de la teoría no se comprende fácilmente ni se ha hecho intento de explicarla en la presente. Cuando el grado de metilolación es menor de seis, pero significativamente mayor de cinco tal como 5,8 @ 5,9, debe llegarse a la conclusión de que existen las composiciones una medida significativamente de melamina de hexametilol, es decir, el derivado completamente metilolado y una proporción relativamente más pequeña de un derivado menos metilolado, tal como la melamina de pentametilol, puesto que las metilolaciones por fracción se consideran teóricamente imposibles, como consecuencia, cuando se hace referencia a la melamina de hexametilol como un material de partida posible para la preparación de la composición de la presente invención, debe comprenderse que es también una mezcla de melaminas polimetiloladas con una cantidad preponderante de la melamina de hexametilol estando presente en la misma.

Durante la etapa las etapas de metilación, cantidad calculada con precisión del metanol se usa



- 30
5. en total, es decir, en una operación de una etapa se usa la cantidad exacta, calculada estequiométricamente, del metanol a fin de lograr el grado necesario de metilación. Debe reconocerse que debido a la tendencia de reversibilidad de la reacción, es decir, la tendencia para que se efectúe simultáneamente la metilación y la desmetilación, debe usarse un exceso de metanol para vencer el efecto de la reversibilidad de la reacción aún cuando el exceso de metanol sobre y más allá
10. de las cantidades estequiométricas calculadas con precisión de hecho, no entra en la reacción con la melamina de hexametilol, sino en vez de esto lanza el equilibrio de la reacción a favor del grado preciso de metilación que en lo que antecede se ha indicado que es crítico y deseable. El exceso de metanol sirve también
15. para suprimir la polimerización.

- Un procedimiento alternativo para preparar la composición de la presente invención estriba en cargar las cantidades pre-calentadas de melamina, de
20. formaldehído y de preferencia de paraformaldehído y metanol, en un recipiente de reacción apropiado y controlar la reacción bajo condiciones de pH alcalinas a temperaturas elevadas hasta que se forma la melamina de hexametilol, después de lo cual el pH se reajusta
25. hasta el lado fuertemente ácido y se completa la etapa de metilación. Aún en esta operación, puede hacerse necesario efectuar una segunda etapa de metilación si no se ha logrado en la primera etapa de metilación el grado preciso de metilación. Esto puede lograrse fácilmente
30. añadiendo cantidades adicionales calculadas de



- manera precisa del metanol a la esfera de reacción a fin de lanzar el equilibrio de la reversibilidad a favor de un grado más elevado de la metilación. Si se determina que la etapa de metilación ha pasado -
5. del grado preciso de metilación deseado, la característica de reversibilidad de la reacción puede cambiarse en la dirección opuesta mediante la adición -
10. de agua y continuando la reacción a fin de lograr - aquella medida de metilación requerida para colocar la proposición de manera precisa dentro de las metas y límites del grado de metilación que se desee.

- A fin de que se comprenda más completamente el concepto de la presente invención, se dan a conocer los siguientes ejemplos en donde todas las partes son partes en peso a no ser que se indique lo -
15. contrario. Estos ejemplos son dados a conocer principalmente para el fin de ilustración en cualquier enumeración específica del detalle contenido en los mismos no debe interpretarse como una limitación en el
20. caso excepto según se indica en las cláusulas anexas.

EJEMPLO 1.

- Dentro de un recipiente de reacción apropiado equipado con termómetro, agitador y condensador de reflujo, se introdujeron 540 partes de metanol y 2,5 partes de una solución de hidróxido de sodio al 50 por ciento en agua. El pH de la solución -
25. entonces se ajusta hasta aproximadamente 10,5 a 11,5. La carga se calienta a temperaturas de aproximadamente
30. 38°C. y luego se añaden 565 partes de paraformal-

3

26001-98



- dehído a través de un período de treinta minutos. La solución se calienta a temperatura de 46° a 49°C. y se mantiene durante aproximadamente 15 minutos a esta temperatura. A continuación, se añaden 216 partes
5. de melamina y la solución se calienta a temperatura de 57°C. La masa de reacción entonces se queda a reacciones exotérmicas colocando la temperatura a aproximadamente 79° a 82°C. La carga se mantiene a esta temperatura durante aproximadamente 15 minutos
10. y luego se añaden 339 partes de metanol. La masa de reacción entonces se enfría a temperatura de 30°C. A esta temperatura se añaden a la masa de reacción 34 partes de ácido nítrico concentrado lentamente, a través de un período de 10 minutos. Una reacción leve exotérmica lleva entonces el lote a temperatura de aproximadamente 52° a 35°C. El pH del lote durante este tiempo es aproximadamente de 1,0 a 2,0. La carga se mantiene a temperatura de 32 a 35°C. durante de 30 a 60 minutos después de lo cual se añaden
15. 2,9 partes de sosa cáustica al 50 por ciento y 2,8 partes de carbonato de sodio. La masa de reacción entonces se concentra hasta una temperatura final de 77°C. y se mantiene a esta temperatura durante aproximadamente 45 minutos bajo un vacío de 660 a 686 milímetros de mercurio. El lote se enfría a continuación hasta temperatura de 30°C. Puesto que no se ha logrado el grado preciso de metilación según se determina mediante las pruebas analíticas, se efectúa una segunda etapa de metilación. En esta segunda etapa se cargan 203 partes de metanol al lote seguidas
- 20.
- 25.
- 30.



30 11 33

- de una adición lenta de 7,6 partes de ácido nítrico concentrada a través de un período de 5 minutos. Nuevamente las reacciones exotérmicas lleva la temperatura a 32° a 35°C. El pH es entre aproximadamente -
5. 1,0 y 1,5. La carga se mantiene a esta temperatura durante aproximadamente 15 minutos. A continuación se añaden 6.8 partes de sosa cáustica al 50 por ciento y 1,3 partes de carbonato de sodio ajustando de esta manera el pH hasta aproximadamente 9,5 a 10.0.
  10. El lote se concentra a una temperatura final de aproximadamente 102° a 105°C. con un vacío final de 660 a 686 milímetros de mercurio. La carga se mantiene bajo vacío a esta temperatura durante una hora seguida por las etapas de manipulación de centrifugar y -
  15. filtrar el lote para producir un producto líquido brillante transparente como el agua que tiene una composición molar de melamina:formaldehído:metanol de 1:6.17:5:03, respectivamente. Este producto se somete entonces a una temperatura de -20°C. durante
  20. 30 días no demostrando cristalización alguna.

PRUEBA DE COMPARACION 2.

- Se repite el ejemplo 1 prácticamente en cada detalle esencial con la excepción de que en la segunda etapa de metilación se usaron 540 partes de metanol, 18:5 partes de ácido nítrico, 14.5 partes de hidróxido de sodio y 2.0 partes de carbonato de sodio. El producto resultante tenía una relación molar de melamina:formaldehído:metanol de 1:6.00:5.60, respectivamente. El producto era un sólido parafinoso.

30.

30



EJEMPLO DE COMPARACION 3.

- Se repitió el Ejemplo 1. nuevamente práctica-  
mente en todos sus detalles con la excepción de que -  
durante la segunda etapa de metilación se cargaron -
5. 270 partes de metanol, 10.1 partes de ácido nítrico,  
9.1 partes de hidróxido de sodio y 1.3 partes de car-  
bonato de sodio. El producto resultante al analizarse  
muestra una relación molar de melamina:formaldehído:  
metanol de 1:6.19:5.28, respectivamente. El producto
10. es un líquido cristalino pero después de 3 días a tem-  
peratura de -20°C. se efectuó algo de cristalización  
después de 14 días a la misma temperatura, la masa se  
convierte en un sólido.

EJEMPLO 4.

15. Se repite nuevamente el Ejemplo 1. práctica-  
mente en todos los detalles en todos sus detalles con  
la excepción de que durante la segunda etapa de meti-  
lación se cargaron 136 partes de metanol, 5.1 partes  
de ácido nítrico, 4.6 partes de hidróxido de sodio y
20. 0.6 partes de carbonato de sodio. El producto al ana-  
lizarse muestra una relación molar de melamina:formal-  
dehído:metanol de 1:6.01:4.66, respectivamente. El  
producto, aún cuando es un líquido cristalino muestra  
propiedades más insatisfactorias cuando se usa con -
25. una alquida convencional obtenible comercialmente se-  
gún se muestra a continuación en el Cuadro I.

- Las pruebas de otras muestras de una mez -  
cla de éteres de metilo y melamina de polimetilol en  
donde el grado de metilación queda dentro de la esca-  
la deseada pero en donde el grado de metilolación es
- 30.

30 32 30



- bajo, dá por resultado productos que se cristalizan - después de exponerse a temperaturas bajas tales como de  $-20^{\circ}\text{C}$ ., durante períodos de 5 días a 2 semanas. Es to indica que no solamente es crítico el grado de metilación sino que es también crítico el grado de metilolación y no debe ser menor de aproximadamente 5.75 en promedio. El límite superior de la medida de metilación se determina solamente mediante la medida de metilolación por encima de 5.75 que pueda lograrse.
- 5.
10. Se preparó una serie de composiciones de revestimiento mezclando un ácido láurico comercialmente obtenible modificado horneando una resina de alquida con las composiciones de éter mezcladas de la presente invención en una relación de peso de 80:20 de alquida a éteres mezclados, respectivamente. Se añade uno por ciento en peso de ácido paratolueno-sulfónico basado en el peso de los sólidos del vehículo. Los esmaltes se reducen ligeramente menos de la viscosidad de empaque normal con una mezcla de xileno/butanol de manera que el esmalte final tenía una relación de xileno/butanol de 85/15, respectivamente. Se estiran películas de 7.65 micrones sobre acero Brite (acero de carbón sin arena que no tiene tratamiento sobre la superficie) y se cuecen durante 30 minutos a temperatura de  $121^{\circ}\text{C}$ . Los esmaltes se añejan durante 12 días a temperatura de  $55^{\circ}\text{C}$ . Estos resultados se resumen a continuación en el Cuadro 1.
- 15.
- 20.
- 25.



1964

CUADRO 1305293

Composición de Amino-Resina.	Dureza de la Pelfí cula (Sward)	Porcentaje de - Aumento en la Vig cosidad del Esmal te después de 12 días a 55°C.
MF Me 5.76 4.53	32	120
MF Me 5.94 4.59	32	124
MF Me 6.01 4.66	36	130
MF Me 6.17 5.05	42	95
MF Me 6.10 5.28	44	85
MF Me 6.00 5.60	44	73

N O T A

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento



30 5293

corresponde a una solicitud de patente presentada en Estados Unidos de América con fecha 27 de noviembre de 1.963 bajo el número 326.347, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios -

5. Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de invención por 20 años, en España -
- "Un método para preparar una mezcla estable líquida de éteres de metilo de melamina de hexametilol", caracterizándose por lo siguiente:
- 10.

- 1ª.- "Un método para preparar una mezcla estable líquida de éteres de metilo de melamina de hexametilol" en donde la hexametilolmelamina se metila de manera conocida, caracterizado, en que la metilación se controla para obtener un producto en donde el grado de metilación tiene un promedio entre aproximadamente 4,85 y 5,15.
- 15.

- 2ª.- Un método de conformidad con la reivindicación 1ª, en donde el grado de metilación de la hexametilolmelamina es por lo menos de 5,75.
- 20.

- 3ª.- Un método de conformidad con la reivindicación 1ª, en donde la hexametilolmelamina se forma in situ y simultáneamente se metila mediante la reacción de la melamina y de el formaldehído o del paraformaldehído en presencia de metanol.
- 25.

- 4ª.- "Un método para preparar una mezcla estable líquida de éteres de metilo de melamina de hexametilol"; tal y como queda subetancialmente descrito en la presente Memoria.

30. Esta memoria consta de quince hojas escri

30 5293

tas a máquina por una sola cara.



Madrid, 26 OCT. 11

AMERICAN CYANAMID COMPANY,

J. GOMEZ ACEBO Y MORENO