

345477

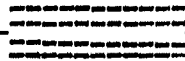


26^c

~~Co7 C 00/00~~
Co7 C 00/00

345477

MEMORIA DESCRIPTIVA,
de una Patente de Invención a nombre de:
REICHHOLD CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT, de
nacionalidad alemana domiciliada en 2
HAMBURG 70, Iversstrasse, 57 (Alemania)
por: " PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE
AGLUTINANTES DILUIBLES EN AGUA".



5. El presente invento se refiere a un procedimiento de fabricación de aglutinantes diluibles en agua, los cuales pueden emplearse en masas de recubrimiento pigmentadas o sin pigmentar, y sobre todo están indicados para el procedimiento de deposición electroforética.

10. Las resinas de aminotriazina diluibles en agua son ya conocidas y se utilizan como aglutinantes para productos de recubrimiento pigmentados y sin pigmentar solos o combinados con resinas que llevan grupos hidroxilo. Sin embargo, las resinas de aminotriazina diluibles en agua conocidas hasta ahora no llevan ninguna carga eléctrica negativa, por lo que en el procedimiento de deposición electroforética sólo pueden deposi-

345477



5. tarse insuficientemente, Por el procedimiento sugerido por el invento pueden fabricarse, sin embargo, sales de ácidos resínicos de aminotriazina que son diluibles en agua, y en la forma de realización preferente, depositables por vía electroforética, para lo cual el correspondiente ácido resínico de aminotriazina es depositado como película en el ánodo.

10. El invento se refiere a un procedimiento de fabricación de aglutinantes diluibles en agua, en particular para el procedimiento de deposición electroforética, en forma de compuestos amónicos y/o amino, que está caracterizado porque: (a) a éteres endurecibles de metilolaminotriazinas y/o metilolureas, cuyos grupos metilol están eterificados con monoalcoholes que contienen 1 a 4 átomos de carbono y con alquilenglicoles con 2 a 4 átomos de carbono, se les hace reaccionar con aductos de
15. ácidos α, β -dicarboxílicos etilénicamente no saturados, y de existir, con sus anhídridos y aceites secantes y/o semisecantes y/o sus ácidos grasos, por calentamiento, y (b) a las resinas formadas se las convierte en productos solubles en agua por adición de amoníaco o de bases de nitrógeno orgánicas.

20. Otra forma de realización del invento está caracterizada porque como éteres endurecibles, solubles en agua, de metilolmelaminas o metilolureas se emplean aquellos que tienen un índice de hidroxilo de 100 a 400, preferentemente de 150 a 250.

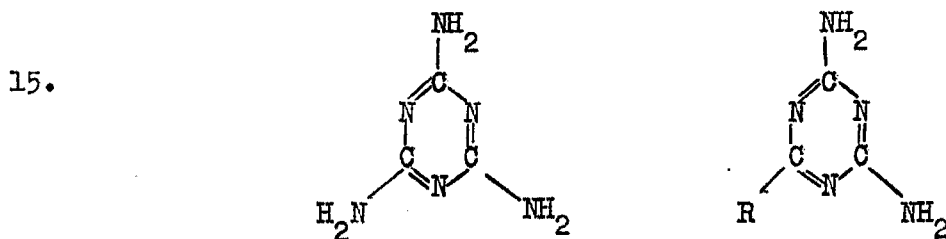
25. Otras formas de realización del invento se caracterizan porque como éteres endurecibles de metilolmelaminas y/o metilolureas, de preferencia metilolaminotriazinas, se emplean los compuestos que como monoalcohol eterificado contienen alcohol metílico y, como alquilenglicol eterificado, propandiol 1,2.

345477



Otras formas de realización están caracterizadas porque preferentemente se emplean como aductos los que contienen todavía grupos de anhídrido de ácido.

5. Una forma de realización preferente se caracteriza porque se utilizan de preferencia aductos del anhídrido maleico y de éstos muy particularmente los que llevan incorporado un 10 a 35 por ciento en peso de anhídrido maleico y, en la forma de realización más preferente, 15 a 30 por ciento en peso del mismo.
10. Como productos de partida para los éteres endurecibles, solubles en agua, de metilolaminotriazinas interesan aquí los productos de transformación de aminotriazinas con las fórmulas generales,



20. con formaldehído, en donde R puede tener los siguientes significados: R = resto alquilo, cicloalquilo, arilo, por ejemplo resto fenil-metilo, etilo, alilo, ciclohexilo.

25. Como productos de partida para las metilolureas endurecibles, solubles en agua, interesan aquí los productos de transformación de urea o derivados de urea, como por ejemplo, etilenurea, monometilurea, monoetilurea, monopropilurea o monobutilurea con formaldehído.

Los restos de monoalcohol preferentemente primarios, con 1 a 8 átomos de carbono, existentes en las metilolaminotria-

345477



zinas o metilolureas eterificadas, pueden ser los restos siguientes: metilo, etilo, propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, amilo, hexilo, ciclohexilo y octilo, Los restos glicoléter pueden ser aquí los restos de los siguientes glicoles: etilen
5. glicol, 1,2-propilenglicol, butilenglicoles, dietilenglicol y éter monometílico de glicerina. Están particularmente indicados los glicoles que contienen un grupo hidroxilo secundario y otro primario, p. ejemplo 1,2-propilenglicol.

Como aductos de ácidos α, β -dicarboxílicos no saturados
10. etilénicamente y, de existir, sus anhídridos y aceites secantes y/o semisecantes y/o sus ácidos grasos, pueden utilizarse: aductos de aceite de linaza para laca, aceite de soja, aceite de perilla, aceite de ricino, aceite de madera, aceite de oiticica, aceite de alazor, aceite de pipas de girasol y/o aceite de
15. soja isomerizado y sus ácidos libres y/o metiléster con 10 a 35 por ciento en peso, de preferencia 10 a 30 por ciento en peso de ácidos dicarboxílicos etilénicamente no saturados o sus anhídridos, tales como anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y/o ácido citracónico, de preferencia anhídrido maleico.

20. La reacción de los éteres endurecibles de metilolamino triazinas y/o metilolureas, cuyos grupos metilol están eterificados con monoalcoholes que contienen 1 a 8 átomos de carbono y con alquilenglicoles con 2 a 4 átomos de carbono, con los aductos se hace de la siguiente manera: 1 a 5 partes de éter endurecible de metilolaminotriazina y/o metilolureas y 5 a 1 partes
25. del aducto de ácidos dicarboxílicos no saturados etilénicamente o sus anhídridos y aceites secantes y/o semisecantes, sus ácidos libres y/o ésteres de monoalcoholes, se hacen reaccionar por calentamiento hasta 60 a 120°C, de preferencia hasta 80 a 100°C, hasta el punto de que la viscosidad del producto reaccionante, disuelto al 50 por ciento en peso en butilglicol, medida conforme



a 4 DIN 53211, sea de 50 a 100 y, preferentemente, de 60 a 90 DIN seg.

- Como bases de nitrógeno orgánicas, con las que los productos obtenidos conforme al invento son transformados en resinas diluibles en agua, están indicadas: trietilamina, trietanolamina, monoetanol-dimetilamina, de preferencia trietilamina. Las películas depositadas electroforéticamente con estas soluciones resínicas pueden secarse a la estufa a 100 hasta 180°C, de preferencia a 120 hasta 150°C. Estos nuevos aglutinantes están perfectamente indicados para suministrar en el estado pigmentado coloridos blancos y otros claros sin que se oscurezcan con el tiempo.

- 10.
- A continuación se explica detalladamente la fabricación de un éter endurecible, soluble en agua, de una metilolamina, la preparación de un aducto y su aplicación al barnizado electroforético.

- 15.
- Preparación del éter endurecible de una metilolamina = producto de la condensación de aminotriazina A:

- 20.
- 780 g de hexametoximetilolmelamina (conocida en el comercio como Cymel 300 o 301 de la American Cyanamide Corporation) se disuelven a 40°C en 456 g de 1,2-propilenglicol y se mezclan con 2,75 ml de ácido fosfórico al 10 por ciento en peso. El valor pH de la solución es de 5,4; se deja reposar 24 horas y luego se destilan 128 g de metanol a una temperatura interior del matraz de 128 a 137°C. Al preparado se añaden ahora 500 g de xilol y, para neutralizar el ácido fosfórico, 1,18 ml de lejía de sosa 5 n. Por destilación azeotrópica se separa el 1,2-propilenglicol en exceso del preparado. Se conduce el destilado en un apa-
- 25.



rato de destilación en circuito a través de un tubo en el fondo del recipiente que contiene 30 ml de xilol y 70 ml de agua. Al hacer pasar el destilado rico en xilol por la capa de agua se separa por lavado el 1,2-propilenglicol. La carga del recipiente

5. se renueva en intervalos de 2 horas hasta que el índice de refracción de la capa de agua, medido a 20°C, sea $\approx 1,3360$. A continuación se destila de nuevo xilol en vacío a 15 hasta 20 mm Hg y a 75 a 80°C, y por último se le filtra.

10. Se obtienen 875 g de una resina con un índice OH de 188, un contenido en cuerpo sólido de 93,1 por ciento (medido a 125°C, 2 horas en la estufa de vacío) y una viscosidad Gardner-Holdt de Z₆.

Preparación de un aducto (por P hay que entender siempre partes en peso).

15. 430 P de aceite de linaza para laca y 100 P de anhídrido maleico se hacen reaccionar como de costumbre a 180 hasta 210°C, hasta que el contenido de anhídrido maleico libre descienda a menos del 3 por ciento de la cantidad introducida.

EJEMPLO 1:

20. 160 P del aducto se hacen reaccionar a 80 hasta 85°C con 36,6 P del producto de la condensación de aminotriazina A y 28,8 P de trimetilolpropano hasta que la viscosidad (4 DIN 53211), medida al 50 por ciento en butilglicol, sea de 60 seg. aproximadamente.

25. El producto de la reacción se neutraliza con trietilamina en presencia de agua hasta que el valor pH de una solución acuosa al 10 por ciento sea de 7,8 a 8,0. La resina se diluye con agua



pura hasta que tenga un contenido en cuerpo sólido de 10.

EJEMPLO 2:

- 160 P del aducto se hacer reaccionar con 36 P del producto de la condensación de aminotriazina A a 80 hasta
5. 85°C (máximo 90°C) hasta que la viscosidad (4 DIN 53211), medida al 50% en butilglicol, sea como de 60 seg. El producto de la reacción se neutraliza con trietilamina en presencia de agua hasta que el valor pH de una solución acuosa al 10 por ciento sea de 7,8 a 8,0. El preparado se diluye con agua pura
10. hasta que tenga un contenido en cuerpo sólido del 10 por ciento.

EJEMPLO 3:

- 160 P del aducto se hacen reaccionar con 108 P del producto de la condensación de aminotriazina A que contiene grupos hidroxilo a unos 80°C hasta que la viscosidad (4 DIN
15. 53211), medida al 50 por ciento en butilglicol, sea de unos 90 seg. El producto de la reacción se neutraliza con trietilamina en presencia de agua hasta que el valor pH de una solución al 10 por ciento sea de 7,8 a 8,0. El preparado se diluye con agua pura hasta que tenga un contenido en cuerpo sólido del 10
20. por ciento.

EJEMPLO 4:

- 36 P del aducto se hacen reaccionar con 160 P del producto de la condensación de aminotriazina A a 90 hasta 110°C hasta que la viscosidad (4 DIN 53211), medida al 50 por ciento
25. en butilglicol, sea de 90 seg. aproximadamente. El producto

X



de la reacción se neutraliza con trietilamina en presencia de agua y como un 10 por ciento de butilglicol, referido al cuerpo sólido, hasta que el valor pH de una solución acuosa al 10 por ciento sea de 7,8 a 8,0. El preparado se diluye con agua pura hasta que tenga un contenido en cuerpo sólido del 10 por ciento.

5.

Empleo del aglutinante exclusivo preparado conforme al ejemplo 1 a 4, como soluciones de resina sintética para baños de electroforesis y prueba del avance técnico:

10.

Para la deposición de las resinas sintéticas se utilizó unapila de vidrio de 2 litros de capacidad. La relación de superficie del ánodo a superficie del cátodo era de 1:1, la separación de los electrodos 16 cm y la temperatura del baño 25°C. La deposición se hizo a tensión constante de 100 voltios durante 2 minutos.

15.

T A B L A

	EJEMPLO 1	EJEMPLO 2	EJEMPLO 3	EJEMPLO 4
Valor de nitrógeno hallado	1,71 %	2,85%	5,90 %	13,85 %
20. Valor de nitrógeno no calculado	2,9 %	3,3 %	7,25 %	14,4 %
Cantidad depositada mg/cm ²	2,0	1,7	2,4	2,6
25. Resistencia de la película (ohmios)/cm ³	6x10 ⁷	1,08x10 ⁸	1,58x10 ⁸	8.2x10 ⁷

El nitrógeno fué determinado por el método de Kjeldahl en las películas secadas a 100°C.



De estos valores se desprende que la resina de melamina de los baños de electroforesis preparados conforme a los ejemplos 1 a 4, se deposita realmente sobre el ánodo.

Estas nuevas resinas aminoplásticas solubles en agua pueden emplearse solas o en combinación con otras resinas solubles en agua.

N O T A

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

10. 1.- Procedimiento de fabricación de aglutinantes diluibles en agua, caracterizado porque en el método de deposición electroforética en forma de compuestos amino y/o amónicos
15. a) se hacen reaccionar por calentamiento éteres endurecibles de metilolaminotriazinas y/o metilolureas, cuyos grupos metilol están eterificados con mono alcoholes que contienen 1 a 8 átomos de carbono y con etilenglicoles con 2 a 4 átomos de carbono, con aductos de ácidos α, β dicarboxílicos no saturados etilénicamente y, de existir, con sus anhídridos y aceites secantes y/o semisecantes y/o sus ácidos grasos; y
20. b) a los productos formados se les transforma en productos solubles en agua por adición de amoníaco o basas de nitrógeno orgánicas.

345477

26



2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque como éteres endurecibles de metilolmelaminas o metilolureas se emplean los que tienen un índice de hidroxilo de 100 a 400, de preferencia de 150 a 250.

5. 3.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque como éteres endurecibles de metilolmelaminas y/o metilolureas, de preferencia metilolaminotriazinas, se emplean los compuestos que contienen alcohol metílico como monoalcohol eterificado, y propandiol 1,2 como alquilenglicol eterificado.

10.

4.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque como aductos se emplean de preferencia los que contienen todavía grupos de anhídrido de ácido.

15.

5.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque se emplean de preferencia aductos del anhídrido maleico, y de ellos muy particularmente los que tienen incorporado un 10 a 35 por ciento en peso de anhídrido maleico y, en la forma de realización más preferente, 15 a 30 por ciento en peso de anhídrido maleico.

20.

6.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque la reacción en la fase (a) con 1 a 5 partes del éter endurecible: de metilolaminotriazina y/o metilolureas y 5 a 1 partes de los aductos de ácidos dicarboxílicos no saturados etilénicamente y, de existir, sus anhídridos y aceites secantes y/o semisecantes, sus ácidos libres y/o

25.

ésteres de monoalcoholes, se hace por calentamiento hasta 60



a 120°C, de preferencia 80 a 100°, hasta que la viscosidad del producto de la reacción, disuelto al 50 por ciento en peso en butilglicol, medida conforme a 4 DIN 53211, sea de 50 a 100, de preferencia 60 a 90 DIN seg.

5. 7.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque la reacción en la fase (a) se lleva a cabo en caso dado con adición de un 10 a 30 por ciento en peso, de preferencia un 15 a 20 por ciento en peso de polioles.

10. 8.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque en la fase de reacción (a) se agrega adicionalmente trimetiloletano, trimetilolpropano y/o glicerina, preferentemente trimetilolpropano como poliol.

15. 9.- "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE AGLUTINANTES
DILUIBLES EN AGUA".

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva que consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 SEP. 1967