

Case 6124

350857



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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DE AMINOTRIACINAS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Es conocido el elevar fuertemente la velocidad de endurecimiento de masas de moldeo de aminoplastos, en especial masas de moldeo de resina de melamina, mediante adición de catalizadores, como por ejemplo, ácidos, anhídridos de ácido, amidas de ácidos, sales de bases orgánicas, para preparar masas de moldeo técnicamente interesantes y que endurecen rapidamente. Con todo, tales masas de moldeo tienen las desventajas importantes de que se merma su capacidad de estirado y su estabilidad de almacenado.

Además se conocer que se puede mejorar la capacidad de estirado y la susceptibilidad al desgarrar de las masas

**POOR
QUALITY**



- de moldeo aminoplásticas, en especial de masas de moldeo de resina de melamina por adición de sustancias que actúan en forma plastificante, como por ejemplo de derivados de la p-toluenosulfonamida, éter monocresilglicarílico,
5. 2-etil-1,3-hexandiol. Con todo mediante tales adiciones de plastificantes se merman en general esencialmente las cualidades técnicas de las partes de la forma aminoplastica. Así por ejemplo plastificantes que contienen grupos hidroxílicos u otros plastificantes polares pueden elevar
10. fuertemente la absorción del agua y empeorar así de forma indeseada las cualidades eléctricas. Mediante la mayoría de plastificantes se rebajan las cualidades mecánicas y la resistencia al calor de las partes del molde.

- Ahora se encontró una nueva clase de sustancias plastificantes a saber productos de transesterificación de aproximadamente 2 moles de una 1,3,5-aminotriacina con como mínimo 2 grupos amino, metilada y altamente esterificada con un alcohol inferior y de un mol de un alcohol alifático divalente que contiene por lo menos un puente de tioéter que se
15. adaptan extraordinariamente bien como agentes plastificantes para la preparación de masas de moldeo aminoplásticas estables que endurecen rápidamente y que a pesar de todo pueden estirarse bien, y en especial masas de moldeo de resina de melamina. Es en especial muy adecuado un producto
20. de transesterificación de aproximadamente dos moles de
- 25.



- éster pentametilico o hexametilico de hexametilolmelamina con tiodietilenglicol. Una adición de una dosis reducida, por debajo de 10% en peso, ventajosamente 5% en peso, de esta substancia referida sobre la cantidad total de la masa de moldeo, junto a los catalizadores para endurecimiento utilizados normalmente, es suficiente regularmente para provocar todas las ventajas arriba señaladas en la masa de moldeo aminoplástica o en la masa de moldeo de resina de melamina.
- 5.
10. El objeto de la presente invención son nuevos derivados de aminotriacinas metiloladas que contienen azufre, adecuados como aditivos plastificantes para el endurecimiento rápido de masas de moldeo aminoplásticas, que se obtienen condensando por calentamiento (I) 1,8 - 2,2 moles, preferentemente unos 2 moles de una amino-s-triacina metilolada que contiene como mínimo dos grupos amino, y cuyos grupos metilólicos están esterificados más del 80% con un alcohol alifático inferior con 1 hasta 4 átomos de carbono, con (II) 1 mol de un dialcohol o dimercaptano alifático que contiene como mínimo un puente de tioéter.
- 15.
- 20.
- Entre las amino-s-triacinas metiloladas altamente esterificadas que sirven como sustancias de partida para la preparación de los nuevos derivados de la aminotriacina entran en consideración en primer lugar productos de condensación de melamina con formaldehído altamente esterificados con alcoholes C₁-C₄, como metanol, etanol, propanol,
- 25.

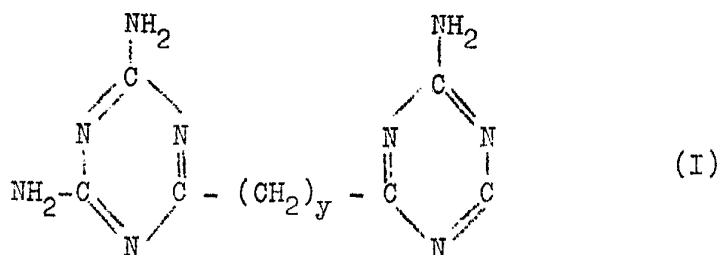


isopropanol, n-butanol, isobutanol y alcohol butílico terciario.

- Tales productos de condensación pueden contener de uno hasta seis grupos metilólicos, y usualmente representan mezclas de diversos compuestos. Se cita la trimetilolmelamina fuertemente esterificada con alcoholes C_1-C_4 y en especial la hexametilolmelamina, especialmente éter pentametílico u hexametílico de hexametilolmelamina. Además entran en consideración compuestos metilólicos fuertemente esterificados con alcoholes C_1-C_4 de guanaminas, como formoguanamina, acetoguanamina, n-butiroguanamina, isobutiroguanamina, caproguanamina, sorboguanamina, n-valeroguanamina, caproguanamina, heptanoguanamina, capriroguanamina, 4-etil-2-octanoguanamina, estearoguanamina, linoleoguanamina, delta³-tetrahidrobenzoguanamina, hexahidrobenzoguanamina, 3-metil-delta³-tetrahidrobenzoguanamina, 3-metilhexahidrobenzoguanamina, 3,4-dimetil-delta³-1,2,5,6-tetrahidrobenzoguanamina, 3,4-dimetilhexahidrobenzoguanamina; fenilacetoguanamina, toliacetoguanamina, benzoguanamina, o-toluguanamina, m-toluguanamina y p-toluguanamina, o-xilolguanamina, m-xilolguanamina y p-xilolguanamina, alfa-naftoguanamina y beta-naftoguanamina; además de diguanaminas, por ejemplo las de la fórmula



5.



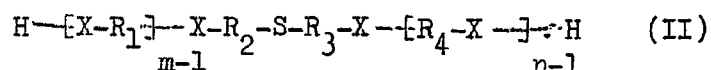
(Y = número entero pequeño), como adipoguanamina. Se citan la tetrametilolbenzoguanamina y la tetrametilolacetoguanamina.

- Además entran en consideración productos de condensación de formaldehído fuertemente eterificados con alcoholes $\text{C}_1\text{-C}_4$ de melaminas N-sustituidas, como N-butilmelamina, N,N-dialilmelamina, N,N-dibencilmelamina, N-terciocetilmelamina. Además entran en consideración los compuestos fuertemente eterificados con alcoholes $\text{C}_1\text{-C}_4$ de aquellos compuestos de la melamina que contienen todavía como mínimo dos grupos amino, por ejemplo compuestos metilólicos de melam, melem, ammelina, ammelida de aminotriacinas sustituidas por halógenos, como 2-cloro-4,6-diamino-1,3,5-triacina, o de aminotriacinas sustituidas por grupos aloxi, como 2-aloxi-4,6-amino-1,3,5-triacina.

Como dimercaptanos o alcoholes divalentes, alifáticos, que contienen como mínimo un puente de tioéter, que, según la invención, se condensan con las amino-s-triacinas

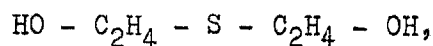


metiloladas fuertemente eterificadas entran en consideración en especial los compuestos de la fórmula general



en la que

5. X significa un átomo de oxígeno o de azufre,
 R₁, R₂, R₃ y R₄ significan radicales alquilénicos de cadena lineal o ramificada iguales o diferentes, y en donde
m y n son números enteros con un valor de 1 a 4.
10. Preferentemente como compuestos de la fórmula (II) se utiliza el tiodietilenglicol de la fórmula



- que se consigue comodamente por condensación de 1 mol de H₂S con 2 moles de óxido etilénico. Además también puede utilizarse tiodipropilenglicol que se consigue por condensación de 2 moles de óxido propilénico con 1 mol de H₂S, además también pueden utilizarse aductos de por ejemplo 1 hasta 6 moles de óxido etilénico u óxido propilénico en 1 mol de dioetilenglicol o tiodipropilenglicol.

20. Resultados especialmente buenos como aditivo de acción plastificante para masas de moldeo de resina de melamina que endurecen rápidamente los proporciona el producto de

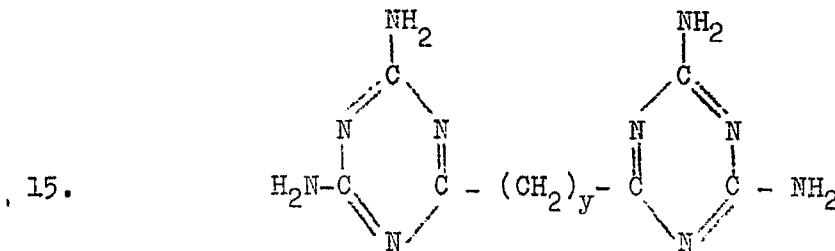


- productos de condensación de tal clase se transforman por calentamiento, la mayoría de veces en presencia de catalizadores de endurecimiento adecuados y eventualmente empleando presión, en productos de resinas sintéticas con cualidades técnicas valiosas y poseen gran importancia técnica ante todo en los sectores de masas de moldeo, de la laca y de emulsionantes: El concepto "aminoplástico solidificable" abarca además en general los productos de condensación fundibles y solubles de aldehidos, en especial formaldehido, eventualmente en combinación con otros aldehidos como aldehido, butiraldehido, benzaldehido, aldehido salicílico, glioxal, acroléina, furfurool y aldehido crotonico, con los llamados productores de aminoplásticos, como urea, tiourea, cianamida, dicianidamida, aminotriacinas, uretanos, guanidina, rodemida amónica, rodemidas metálicas, como rodemida cálcica o de aluminio, guaniltiourea, y otros derivados de la urea o sus compuestos metilólicos. Derivados adecuados de la urea lo son por ejemplo ureas alquílicas o arílicas y tioureas alquílicas o arílicas, ureas alquilénicas o diureas alquilénicas, tales como urea etilénica y propilénica, urea dihidroxi-etilénica y diurea acetilénica.

- Como componentes de la aminotriacina de los citados productos de condensación entran en consideración junto a la melamina, como representante más importante, tam-



- bién melaminas N-sustituídas, como N-butilmelamina, N-fenilmelamina, N-tolilmelamina, N,N-dialilmelamina y N-terciocetilmelamina, como melam, melam, ammeline, ammeline, 2,4-diamino-6-fenilamino-1,3,5-triacina, aminotriacinas
5. sustituidas con grupos aliloxi, guanaminas, como formoguanamina, acetoguanamina, capoguanamina, capriloguanamina, lauroguanamina, estearoguanamina, linoleoguanamina, delta³-tetrahidrobenzoguanamina, hexahidrobenzoguanamina, benzoguanidina, o-toluguanamina, m-toluguanamina y p-toluguanamina
10. y diguanaminas, por ejemplo las de la fórmula general



en la que

y es un número pequeño, como adipoguanamina.

20. Radicales conteniendo grupos hidroxílicos en los productos de condensación, como grupos metilólicos, pueden estar esterificados completa o parcialmente también con alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol n-propílico, alcohol isopropílico, alcohol n-butílico, alcohol isobutílico, metilciclohexanol, borneol, isoborneol y/o
- 25.



- otros alcoholes saturados. Para la esterificación pueden utilizarse también alcoholes insaturados, como alcohol alílico, alcohol metilílico o 2-buten-1-ol, abietinol, así como alcoholes esterificados, dihidricos o polihídricos,
5. como alcoxiolanos, alcoxiopropanos, etc. Los condensados pueden esterificarse con grupos hidroxílicos libres mediante transformación con óxidos alquilénicos, como óxido etilénico, óxido 1,2-propilénico, óxido 1,2-butilénico, etc., con lo que los productos de adición se es-
10. tabilizan por bloqueo de los grupos finales. Uretanos idóneos lo son ante todo los uretanos alquílicos inferiores, como metiluretano, etiluretano, butiluretano, así como sus derivados metilólicos, como por ejemplo butiluretano metilólico. Las resinas aminoplásticas solidificables que pueden utilizarse en las masas de moldeado según
15. la invención pueden contener aditivos modificantes o haber sido sulfatadas. A ello pertenecen la adición de fenol, cresoles, xilenos, butilfenoles, octilfenoles, y nonilfenoles y además ácido salicílico, especialmente en la forma
20. de precondensados, sobre bases fenol-formaldehído, cresol-formaldehído, o xilenol-formaldehído, con lo cual los compuestos metilólicos o novolacas fuertemente condensadas pueden adicionarse en una etapa discrecional de condensación. Aditivos ulteriores abarcan a las proteínas, como
25. caseína ácida, resinas alquídicas, anilina y anilina al-



química y sus resinas de formaldehído, amidas del ácido carboxílico, como acetamida, hexameten-tetramina, polímeros de la etilenimina, como resinas naturales, como colofonia o resina copal. La sulfatación la mayoría de las veces tiene lugar por adición de azufre o de sustancias que ceden azufre, tales como ácido sulfhídrico, dicloruro de diazufre, sulfuro amónico o polisulfuros.

- Como catalizadores conocidos que se utilizan en las presentes masas de moldeo entran en consideración ante todo ácidos orgánicos y sus anhídridos, como por ejemplo
10. ácido isoftálico, anhídrido del ácido ftálico, ácido tereftálico, anhídrido del ácido maleico, ácido fumárico, ácido succínico, anhídrido del ácido succínico, ácido dihidrocínámico, ácido benzoico, ácido toluencarboxílico,
 15. ácido trimasínico, ácido cítrico, ácido tartérico, dianhídrico del ácido piromalítico. Además se citan los llamados catalizadores de endurecimiento latentes, como los ésteres metílico y etílico del ácido n-toluensulfónico, que bajo las condiciones de presión y temperatura utilizadas
 20. en el moldeo desdoblan ácidos libres, por ejemplo el ácido p-toluensulfónico, Como tales endurecedores latentes también pueden servir sales metálicas inorgánicas, como el sulfato de cinc.

Las masas de moldeo pueden contener ulteriores aditivos usuales, especialmente productos de rellenos y/o agon-

- 25.



tas de refuerzo, como por ejemplo fibras de cristal, fibras de asbesto, mica, caolín, dolomite molida, polvo de cuarzo, serrín, y especialmente celulosa, además agentes separantes, como por ejemplo ácido estérico o estearato de cinc.

- 5.
- Las masas de moldeo aminoplásticas según la invención es decir, en especial las masas de moldeo a base de resinas de melamina solidificables poseen, en comparación con las masas de moldeo aminoplásticas conocidas hasta el presente, las siguientes ventajas:
- 10.
- Elevación de la velocidad de endurecimiento sin merma esencial de la capacidad de estirado y de la estabilidad de las masas de moldeo aminoplásticas.
 - Disminución de la susceptibilidad al desgarro y de la
- 15.
- tendencia a envejecer a elevadas temperaturas del cuerpo de moldeo,
 - Conservación invariable de la insensibilidad a la luz de los cuerpos de moldeo. Con esto es posible el suplir las masas de moldeo de fenol-melamina caras y poco insensibles a la luz por productos insensibles a la luz
- 20.
- y esencialmente más baratos.

En los siguientes ejemplos, los partes, si no se indica lo contrario, significan partes en peso y los porcentajes significan tantos por ciento sobre el peso. En los ejemplos de empleo se examinaron la capacidad de es-

25.



tirado de las masas de moldeo así como la susceptibilidad al desgarra de los cuerpos de moldeo según los siguientes métodos:

1. Determinación de la nota de vaso

- Con este método de examen elaborado internamente se llevan 70 g de la masa de moldeo a una forma a modo de vaso según DIN 53 465 calentada a 150° C y se presiona un cuerpo a examinar. En el cuerpo a examinar se determina:
- a) la altura media de la pieza prensada, desde el momento que el cuerpo a examinar no muestra ninguna arista de moldeo.
 - b) Si el cuerpo a examinar muestra una arista de moldeo, la cantidad de la arista de moldeo.

- Un vaso completamente estrujado sin arista de moldeo obtiene la nota de vaso 7. Si la capacidad de estirado de la masa de moldeo a la presión utilizada no es suficiente para llenar completamente la forma, se mide la altura media de la parte obtenida con una escala uniformemente distribuida, cuyo punto 0 se halla en el surlo del vaso y cuya parte escalar 7 coincida con el contorno superior del caso completamente estrujado.

En cuerpos a examinar que muestran una arista se realiza la siguiente evaluación de nota: la arista de moldeo se seca y se pesa. La nota de vaso se calcula según la fórmula



Nota de base = $7 + \frac{\text{Peso de la arista de moldeo en g}}{2}$

La escala de nota se limita hacia arriba con la nota de base 10, que corresponde a un peso de arista de moldeo de 6 g o mas.

5. 2. Determinación del comportamiento al estirado con el instrumento de examen de estirado según von Meysenburg/ZWICK

Según DIN 53478 en esta determinación la masa del molde de una cámara de prueba termostática (diámetro 30 mm) se presiona en un conel de estirado termostático de idéntica sección (10 x 4 mm) contra la resistencia de un contrapeso (4 kg). El camino recorrido por el contrapeso (= camino de estirado) se dibuja como función del tiempo de estirado.

15. Las masas de moldeo citadas en el ejemplo se examinaron sin ulterior tratamiento previo como tabletas bajo las siguientes condiciones:

Instrumento de prueba: Zwich & Co., Eisingen
en Ulm. tipo Z 460

Temperatura de prueba: 160^o.

20. Presión específica sobre las tabletas 120 Kg/cm²

3. Susceptibilidad al desgarro

25. En una prueba interna se examinó la susceptibilidad al desgarro de partes de moldeo (hólices de ventilador) que se obtuvieron según el llamado proceso de moldeo de trans-



- ferencia bajo las siguientes condiciones de presión; precalentamiento de alta frecuencia; temperatura de moldeo: 150°C; tiempo de endurecimiento: 5 minutos. La susceptibilidad al desgarro se juzgó en una prueba rápida después
5. de un envejecimiento térmico durante 24 horas a 120°C en el armario de desecación.

EJEMPLO 1

- Una mezcla de 975 g de un éter metílico de metilolmelamina líquida, que contiene 5,2 grupos de éter metilol-
10. ico y 0,2 grupos de metilol libre por molécula, 160 g de tiodietilenglicol y 0,07 g de anhídrido del ácido ftálico se calienta a 140°C y en atmósfera de nitrógeno en un matraz provisto con un agitador y capilares de ebullición. En el transcurso de 2 horas se destilan con un va-
15. cío de unos 250 mm. Hg, 81 g (valor teórico 80 g) de metanol. Poco antes del final de la reacción se mejora el vacío paulatinamente hasta 18 mm.

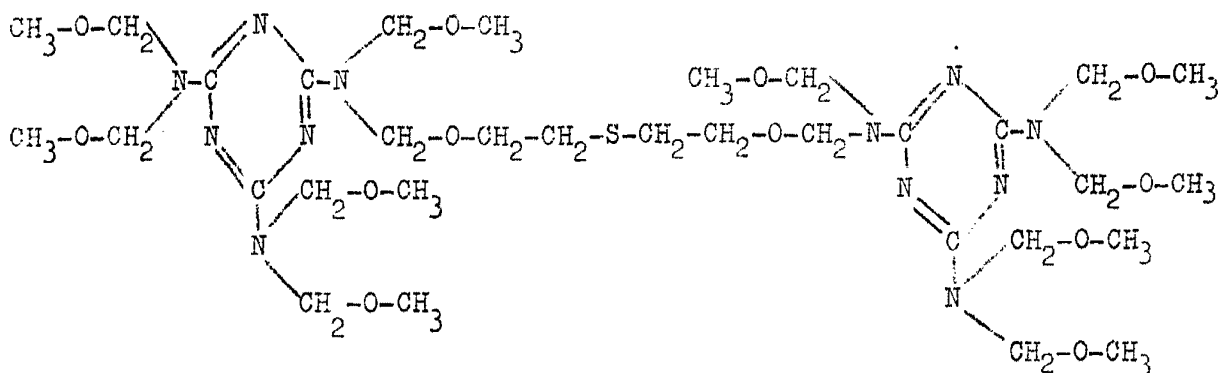
Se obtienen 1050 g de una resina incolora con una viscosidad de aproximadamente 57.000 cP a 25°C.



EJEMPLO 2

Una mezcla de 780 g de éter hexametílico de hexametilolmelamina cristalizado, 128 g de tiodietilenglicol y 0,12 g de anhídrido del ácido ftálico se calientan a 145° C y con atmósfera de nitrógeno en un matraz provisto de agitador y con capilares de ebullición. Durante 4 horas y con un vacío de unos 300 mm Hg se destilan 61 g de metanol. Los últimos restos de metanol se destilan a 18 mm Hg.

Se obtienen 797 g de una resina incolora con una viscosidad de unos 5,000 cP. Consta principalmente del compuesto de la fórmula





EJEMPLO 3

Por condensación de melamina y formaldehído a 80°C en medio alcalino acuoso se obtuvo una solución resinosa de formaldehído-melamina (relación molar melamina:formaldehído = 1:3) y se mezcló con el producto de condensación de éter metílico de metilolmelamina y tiodietilenglicol como plastificante descrito en el ejemplo 1; con la mezcla se impregno celulosa. El producto que surge se secó, se desmenuzó y se molió en un molino de bolas durante 15 horas con anhídrido del ácido ftálico y estearato de cinc. La masa de moldeo así obtenida tenía la siguiente composición:

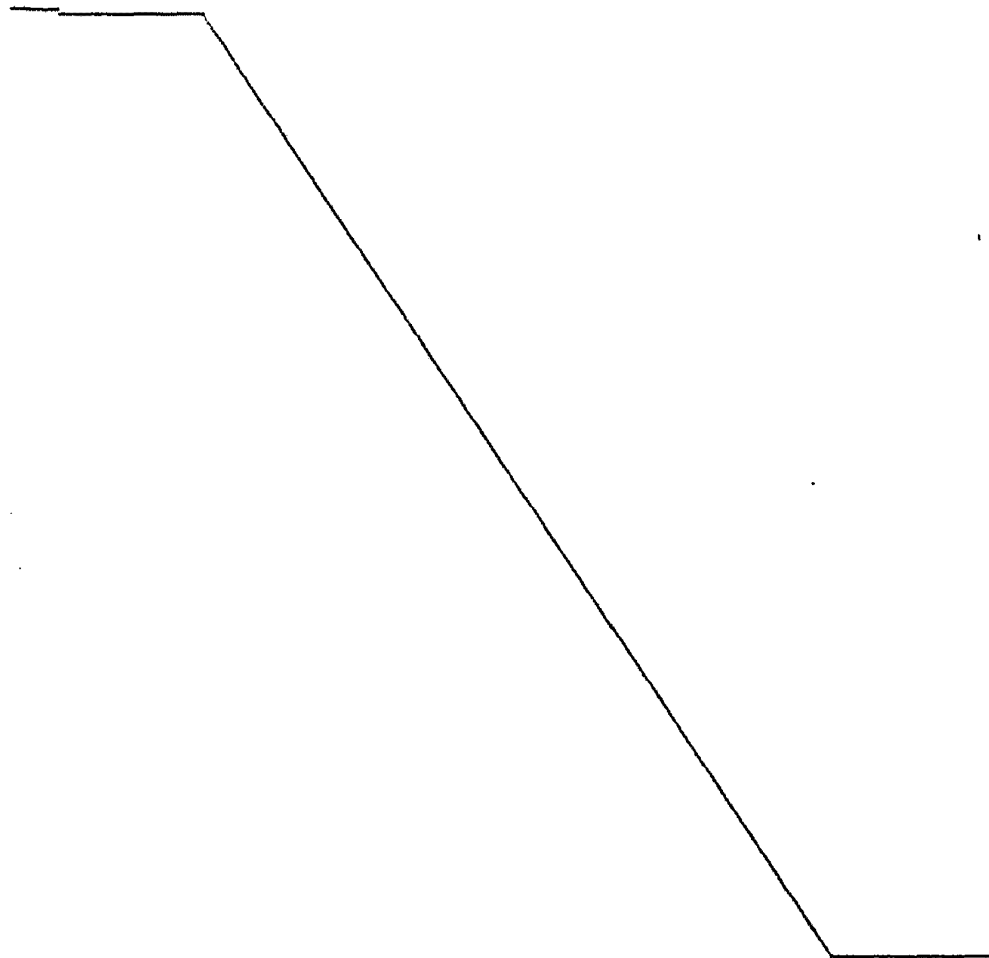
Resina de melamina-formaldehído	61 partes en peso
Celulosa	33 " " "
Estearato de cinc	0,95 " " "
15. Anhídrido del ácido ftálico	0,05 " " "
Plastificante según el ejemplo 1	5 " " "

Además se preparó una conocida masa de moldeo B exactamente igual a la masa de moldeo A según la invención con la única diferencia que no se adicionaron las 5 partes del plastificante según el ejemplo 1.

De las dos masas de moldeo A y B se preparó un cuerpo de moldeo normalizado; las cualidades de las masas y cuerpos de moldeo están agrupadas en la siguiente tabla. Las condiciones de presión resultaron unitariamente como sigue:



Pre calentamiento de la masa de moldeo durante 10 minutos a 105°C en el armario de secado; moldeo a 160°C y 35 toneladas de presión. El tiempo de moldeo ascendió para barras VSM a 3 $\frac{1}{2}$ minutos y para barras DIN a 5 $\frac{1}{2}$ minutos





Propiedades de las masas de moldeo	Masa de molde A con plastificantes según el ejemplo 1	Masa de molde B sin plastificante
5. Capacidad de estirado en el vaso con 500 kp/cm ² , 150° C (nota)	9,5	7
Altura de estirado en el instrumento de prueba según Meysenburg/ZWCK a 120 kp/cm ² , 150° C (mm)	160	30
10. Tiempo mínimo de prensado para obtener un platillo exento de burbujas a 150° C (segundos)	25	35
Propiedades de los cuerpos de moldeo		
Resistencia a la flexión VSM (cmkp/cm ²)	5,69	5,23
15. Estabilidad de forma al calor según ISO/R 75 (°C)	193	191
Constante dieléctrica { 50 Hz, 25° C	8,0	8,1
Resistencia específica (Ohm x cm)	1,0 · 10 ¹³	2,3 · 10 ¹³
20. Resistencia al arco voltaico VDE 0303 (categoria)	L 4	L 4
Absorción de agua fria durante 24 horas, 20° C (%)	0,2	0,2
Tendencia a la formación de desgarre después de un envejecimiento de 24 horas, 120°	reducido	muy fuerte
25. Insensibilidad a la luz después de 400 horas análogo a DIN 54004 (xenotest)	muy buena	muy buena



N O T A

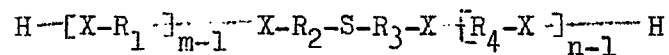
Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 2737/67 del 24 de Febrero de 1967.

5. 1. Procedimiento para la preparación de derivados de aminotriacinas metiloladas conteniendo azufre, adecuadas, en calidad de aditivos plastificantes, para masas de moldeo aminoplásticas que endurecen rápidamente, caracterizado porque se condensan en caliente (I) 1,8 - 2,2 moles, preferentemente unos 2 moles, de una amino-s-triacina metilolada que contiene como mínimo 2 grupos amino, cuyos grupos metilólicos están eterificados más del 80% con un alcohol alifático inferior con 1 hasta 4 átomos de carbono, con (II) un mol de un dimercaptano o un dialcohol alifático que contiene como mínimo un puente de tioéter.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza como material de partida (I) una metilolmelamina fuertemente eterificada con un alcohol C_1-C_4 .
15. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2,
- 20.



caracterizado porque se utiliza como material de partida (II) éter pentametílico o hexametílico de hexametilolmelamina.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque se utiliza como material de partida (II) un compuesto de la fórmula general



en la que

- X significa un átomo de oxígeno o uno de azufre,
10. R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son radicales alquilénicos de cadena lineal o ramificada iguales o diferentes, y
 m y n son números enteros de valor 1 a 4 a lo sumo.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como material de partida (II) se utiliza tiodietilenglicol.

6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la condensación se realiza en presencia de un catalizador ácido.

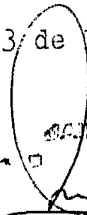
20. 7. Procedimiento para la preparación de derivados de aminotriacinas.



Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 23 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 23 de Febrero de 1968

p.a.


SECRETARIA
FRANCISCO J. RODRIGUEZ