

400711



Int. Cl.²: C09D

memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

CLASE DE REGISTRO Una Patente de Invención, por veinte años en España.

NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE Vianova Kunstharz Aktiengesellschaft.
- sociedad austriaca -

RESIDENCIA Y DOMICILIO 1010 Wien I (Austria)
Johannesgasse 14.

OBJETO " Procedimiento para la preparación de resinas de laca de aminotriacina-aldehído altamente reactivas, estables en almacenamiento."

INVENTOR Karl Zimmermann, - austriaco -

PRIORIDAD solicitud patente austriaca A 2650/71 del 29 de Marzo de 1971.

400711

11 MAR 1977



- 1.-

1

El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de resinas de aminotriacina-formaldehído altamente reactivas, estables en almacenamiento que ante todo, en combinación con resinas alquídicas, sirven como aglutinantes para lacas.

5

10

Es conocido obtener compuestos de metilol a partir de materias portadoras de grupos NH_2 por reacción con formaldehído, en solución acuosa o alcohólica, en medio alcalino o ácido, que en el alcance ácido pueden eterificarse con mono- o polialcoholes. En primera línea se utilizan para estas reacciones, como grupos portadores de NH_2 , melamina o urea, pero también guanaminas sustituidas. También se conocen en la bibliografía diversos otros derivados de triacina, portadores de grupos NH_2 , como materiales de partida, y se utilizan en la técnica. Para la eterificación del compuesto de metilol se emplea corrientemente n-butanol o iso-butanol, pero también encuentran utilización para este objeto, metanol, etanol o propanoles.

15

20

25

Los productos de reacción, preparados a partir de estas materias fundamentales, según procedimientos conocidos, presentan valiosas propiedades, ya que independientemente o en combinación con otros materiales de alto valor molecular, portadores de grupos de hidroxilo, por utilización de temperaturas elevadas, respectivamente por adición de ácidos, se transforman en una película ampliamente insoluble, dura, elástica, fijamente adherente. Se hace uso de esta propiedad para preparar, por ejemplo, resinas de laca, masas de

30

400711



- 2.-

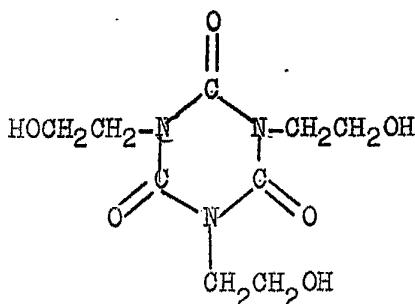
1 fundición o aprestos.

En ello tienen interés especial las combinaciones de condensados altamente reactivos de aminotriacina-formaldehido con resinas alquídicas, brevemente aceitosas, que sirven como base para lacas de estufado, que ya a bajas temperaturas de estufado, en el alcance de 80 - 100°C, dan por resultado, películas bien reticuladas, brillantes, elásticas y de buena adherencia.

10 Las mezclas, respectivamente lacas, con tales resinas alquídicas, sin embargo, presentan el inconveniente de que solamente tienen una estabilidad limitada de almacenaje. El objeto del presente invento es eliminar este inconveniente.

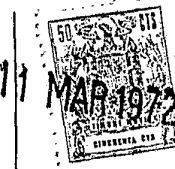
15 Pudo hallarse que se obtienen condensados altamente reactivos de aminotriacina-aldehido cuando se realiza la preparación de estas resinas en presencia de 0,1 - 1 moles, preferentemente 0,2 - 0,5 moles de tris-(2-hidroxietyl)-isocianurato por cada tres grupos amino del compuesto de aminotriacina. La adición del tris-(2-hidroxietyl)-isocianurato se efectúa preferentemente en la fase alcalina, pero también al comienzo o en el curso de la fase ácida de la condensación.

Es conocido que tris-(2-hidroxietyl)-isocianurato.



30 puede homopolimerizarse con ayuda de catalizadores ácidos y

400711



1
5
10
15
20
25
30

por esta vía pueden conseguirse resinas fundibles de buena dureza y resistencia al agua, respectivamente aprestos para textiles. Además es conocido que tris-(2-hidroxietil)-isocianurato puede copolimerizarse con formaldehído empleando catalizadores ácidos. De esta manera pueden obtenerse resinas, que pueden emplearse para la preparación de materias contrachapadas prensables. También es conocido que por reacción de 1,8 - 3 moles de formaldehído y 0,01 - 0,2 moles de tris-(2-hidroxietil)-isocianurato por mol de melamina a un valor de pH de aproximadamente 9,0 pueden prepararse soluciones de resina acuosas, que presentan, como resinas de laminado, buenas propiedades de nueva deformación a elevada presión y temperatura aumentada.

Para la preparación de los condensados según el invento, sirven compuestos de aminotriacina con uno o varios grupos amino, por ejemplo, melamina, guanamina, como benzoguanamina, acetoguanamina, etc. que de manera conocida se hacen reaccionar con aldehídos, preferentemente formaldehído para obtener los correspondientes compuestos de alquilol. Los compuestos de alquilol se eterifican simultánea o sucesivamente de modo parcial o ampliamente con alcoholes monovalentes o polivalentes.

Si en lugar de melamina se utilizan otras aminotriacinas, entonces deberán variarse respectivamente las relaciones molares arriba indicadas entre aminotriacina y tris-(2-hidroxietil)-isocianurato en la proporción de los grupos reactivos existentes, por ejemplo, melamina : benzoguanamina = 6 : 4.

400711

11 MAR 1959



- 4. -

1 En lugar de solamente un compuesto de aminotriacina también pueden emplearse mezclas de compuestos de triacina.

5 Los condensados, que en el presente procedimiento dan por resultado propiedades especialmente favorables, contienen por lo menos 3,5 grupos de metilol por cada mol de melamina, de los que 40 - 90% están eterificados.

10 En contraposición a las resinas de laca conocidas por el estado de la técnica, presentan, tanto las resinas de aminotriacina, así preparadas, por sí solas, como también sus mezclas con resinas alquídicas, una excelente estabilidad de almacenaje.

15 La estabilidad de las lacas preparadas a partir de los condensados según el invento, puede aumentarse sinérgicamente por una sustitución parcial de los disolventes empleados, por metanol. Preferentemente contienen los condensados, según el invento, ya metanol como medio de eterificación, respectivamente y, disolventes, en decir de 10 - 25%, preferentemente alrededor de 15%, referido a cuerpos sólidos de resina. Sin embargo, el metanol también puede agregarse a la mezcla terminada de resina o de laca.

20 Los condensados según el invento, como ya se ha mencionado arriba, sirven ante todo para la preparación de lacas extraordinariamente estables al almacenaje, en combinación con resinas alquídicas o acrílicas y pueden reticularse a 70 - 140°C. o por encima, preferentemente a 80°C. La buena reticulación puede reconocerse entre otras cosas por la estabilidad de la película estufada contra hinchazón por influencia de disolventes (por ejemplo, xilol). La relación

30

400711



- 5.-

1

de volumen de resina de amina respecto a resina alquídica, respectivamente acrílica, importa ventajosamente 10 : 90 hasta 30 : 70 (calculado como cuerpo sólido de resina).

5

Los condensados, sin embargo, pueden utilizarse también por sí solos, sin adición de otros componentes, como resinas de laca.

10

Otra ventaja del procedimiento según el invento reside en un acortamiento esencial del tiempo de reacción en la fabricación, en comparación con otros tipos altamente reactivos.

Los siguientes ejemplos explican el invento sin limitarle.

Ejemplo 1:

15

En un recipiente de reacción, provisto de agitador, separador de agua, refrigerador de reflujo y termómetro se mezclan

273 g n-Butanol

165 g. paraformaldehído, a 91%

20

126 g. melamina

130 g. Tris-(2-hidroxietil)-isocianurato,

y con trietilamina se ajusta un valor pH de 6,5 - 7,0. Seguidamente se calienta a 90 - 95° C. y se acidula la mezcla de reacción ahora clara, con 4 g. de ácido acético 4-normal.

25

Después de una hora a 90 - 95° C. a esta temperatura, el agua de reacción se separa por destilación azeotrópica con xilol. Después de 1 hora se han formado aproximadamente 44 ml. de agua. El producto se enfría y se ajusta con trietilamina de nuevo a un valor pH entre 7 y 8. Finalmente se diluye

30

400711



- 6.-

1 con 40 g. de etanol técnico.

Ejemplo 2:

Análogamente al ejemplo 1 se mezclan

5 273 g. de n-butanol

145 g. de paraformaldehído, al 91%

126 g. de melamina

70 g. de tris-(2-hidroxietil)-isocianurato.

y se ajusta con trietilamina un valor pH de 6,5 - 7. Segui

10 damente se calienta a 90 - 95° C. y la mezcla de reacción,
ahora clara se acidula con 0,5 g. de ácido fosfórico al 25%.

Después de 1 hora a 90 - 95° C. se separa el agua de reacc
15 ción por destilación azeotrópica con bencina especial (al-
cance de ebullición 80 - 120° C). Después de 2 horas se
han formado aproximadamente 35 g. de agua. El producto se
enfria y, con trietilamina, se ajusta de nuevo a un valor
pH de 7 - 8. Seguidamente se diluye con 28 g. de metanol.

Ejemplo 3:

Análogamente al ejemplo 1 se condensan

20 255 g. de n-butanol

145 g. de paraformaldehído, al 91%

126 g. de melamina

100 g. de tris-(2-hidroxietil)-isocianurato.

25 El producto es enfriado y se ajusta con trietil-
amina de nuevo a un valor pH entre 7 - 8.

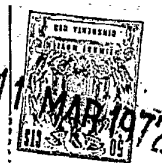
Ejemplo 4:

580 g. de formaldehído, al 36%

126 g. de melamina

30 100 g. de tris-(2-hidroxietil)-isocianurato.

400711



- 7. -

1 Se mezclan en un recipiente de reacción provisto de agitador,
separador de agua, refrigerador de reflujo y termómetro y,
con trietilamina, se ajusta un valor pH de 6,5 - 7,0. Des-
5 pués de adición de 75 g. iso-butanol se calienta a 90° C.
El agua separada por destilación aceotrópica se sustituye a
intervalos de 15 minutos por 1 ½ veces la cantidad de volu-
men de isobutanol. Este proceso se repite hasta que en to-
tal se hayan agregado 460 g. de iso-butanol.

10 Entonces se acidula con 4 g. de ácido acético 4-
normal y además se elimina el agua por destilación aceotró-
pica. Después de 6 horas se agregan otros 1,6 g. de ácido
acético y todavía durante 2 horas se sigue eliminando aceo-
trópicamente el agua. Entonces se enfría y se ajusta con
15 trietilamina a un valor pH entre 7 - 8.

Ejemplo 5:

Análogamente al ejemplo 3 se condensan

240 g. de n-butanol

200 g. de paraformaldehído, al 91%

20 112 g. de benzoguanamina

75,5 g de melamina

39 g. de tris-(2-hidroxietil)-isocianurato.

Después de 6 horas se han separado 48 g. de agua.

Después de enfriar se ajusta el producto con trietilamina,
25 a un valor pH de 7 - 8.

Ejemplo 6:

397 g. de isobutanol

200 g. de paraformaldehído, al 91%

se ajustan con trietilamina a un valor pH de 7-10

30

400711



- 8.-

1

y se mantienen a 90° C. hasta que la mezcla de reacción a esta temperatura esté ampliamente clara. Entonces se agregan

5

126 g. de melamina

26 g. de tris-(2-hidroxietil)-isocianurato

4 g. de ácido acético 4-normal

10

y con xilol a 90° C., aplicando vacío, se elimina el agua de reacción por destilación azeotrópica. Después de aproximadamente 4 horas, se han separado 45 g. de agua. El producto se enfría y con trietilamina se ajusta a un valor pH de 7 - 8 .

15

Las resinas de amina-formaldehído, preparadas según los procedimientos arriba indicados, se diluyen con butanol a un contenido de 50% de cuerpos sólidos y se mezclan con una resina de ftalato altamente reactiva, usual en el comercio, en base de aceite de ricino deshidratado con 30% de contenido de aceite, en la proporción de 20 : 80. Estas mezclas se almacenan a 60° C. en tubitos de viscosidad Gardner, y se indica el tiempo en horas, después del cual, al volcar el tubito, la burbuja de aire ya no se dirige hacia arriba, estando, por lo tanto, gelizada la mezcla de resina.

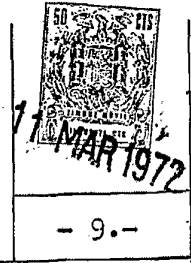
20

25

Para la comparación de la dureza se estufan películas de laca con un grosor de película húmeda de 150 μ durante 30 minutos a 80° C. y se miden las durezas de péndulo según Persoz.

30

400711



1

5

10

15

20

25

30

Ejemplo	Dureza de péndulo en seg. (PERSOZ)	Tiempo de almacenaje 60° C/Horas
1	200	140
2	220	120
3	205	215
4	210	por encima de 600
5	200	por encima de 600
6	200	600
Ejemplo de comparación A	210	30
Ejemplo de comparación B	180	80

En las resinas de melamina de los ejemplos comparativos A y B se trata de productos altamente reactivos, usuales en el comercio, que se recomiendan por los fabricantes para temperaturas de estufado de 80° C.

Lacas pigmentadas en base de mezclas con los con-

400711



- 10.-

1

densados según el invento, estufadas durante 1 hora a 80° C. dan por resultado películas de superficie brillante, buena adherencia y buena resistencia a disolventes.

5

N O T A .

10

=====

La presente patente de invención, comprende las siguientes reivindicaciones:


15

1.- Procedimiento para la preparación de resinas de laca de aminotriacina-aldehído altamente reactivas, estables en almacenamiento, especialmente de un condensado de aminotriacina-formaldehído altamente reactivo, eterificado que, en combinación con resinas alquídicas de breve contenido de aceite, sirve para lacas de estufado estables en almacenamiento, caracterizado porque se prepara, de la manera conocida, un condensado de aminotriacina-formaldehído en presencia de 0,1-1 moles, preferentemente 0,2 - 0,5 moles de tris-(2-hidroxietil)-isocianurato, por tres aminogrupos del compuesto de aminotriacina, al lado de los usuales monoalcoholes inferiores.

20

25

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tris-(2-hidroxietil)-isocianurato se agrega en la fase alcalina de la condensación.

 30

400711

50
111
MAR 1972

- 11.-

1

5

10

15

20

25

30

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tris-(2-hidroxietil)-isocianurato se agrega en la fase ácida.

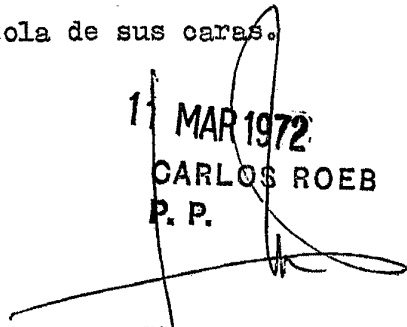
4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 3, caracterizado porque se utiliza simultáneamente metanol, como medio de esterificación y/o como disolvente.

5.- Procedimiento para la preparación de resinas de laca de aminotriacina-aldehído altamente reactivas, estables en almacenamiento.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, la cual consta de once hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a

11 MAR 1972
CARLOS ROEB
P. P.



Fdo: Francisco del Pezo

