

447079

15 ABR. 1976



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

(1) NUMERO DE PATENTE (SIN SUFRIR MODIFICACIONES)	(2) FECHA DE LA PATENTE	(3) PAIS
P 25 16 349.9	15.4.75	Alemania
(4) CLASIFICACION DE LA PATENTE	(5) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(6) PAIS DE LA QUE ES INVENCION
	CO7D	
(7) TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE METILOLAMINOTRIAZINAS ETERADAS.		
(8) NOMBRE DE LA EMPRESA		
CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AKTIENGESELLSCHAFT.		
(9) DIRECCION DEL INVENTOR		
Hanauer Landstrasse 526, 6000 Frankfurt a.M.-Fechenheim, República Federal Alemana.		
(10) NOMBRES DE LOS INVENTORES		
Dr. Walter MICHEL, Dr. Hans HONEL, Dr. Manfred SCHON.		
(11) NOMBRE DEL REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO.		

UTILIZARSE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

**POOR
QUALITY**

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de metilolaminotriazinas eteradas con alcanoles, con un valor medio analítico de 0,7 n hasta 2 n grupos metilol por mol de aminotriazina, que están eterados en un 30 a 60 %, donde n es el número de los grupos amino de la aminotriazina, en el que una aminotriazina se hace reaccionar con formaldehído y un alcohol o bien una mezcla de alcohol a un pH entre 3 y 6,5 a temperaturas entre 80 y 130°C bajo presión más elevada.

Las metilol-aminotriazinas eteradas han adquirido en el transcurso del desarrollo industrial en los últimos tiempos cada vez más importancia. Se emplean en numerosos terrenos de aplicación en cantidades cada vez mayores. Así, por ejemplo son imprescindibles como reticuladores de aminoplasto en combinaciones de laca solubles en agua o solubles en disolventes, como reticuladores para los látices que contienen grupos hidroxilo y ligantes para dispersiones para la obtención de masas de prensado, como componentes de adhesivos resistentes al agua para el encolado de enchapados, para la obtención de materiales en capas, encoladores y conformación de superficies de materiales en placas. También en la industria del papel se emplean las metilolaminotriazinas eteradas con alcohol, principalmente, sin embargo, eteradas con metilo, para la obtención de superficies secas y resistentes al rasgado en número y para mejorar las capas de papel, especialmente para hacerlas resistentes al agua, y en la industria textil se emplean tales productos como medios de alto ennoblecimiento. Para el empleo de las metilolaminotriazinas eteradas con alcohol en todos los terrenos arriba mencionados son especialmente deseadas una dureza superfi-

cial, una resistencia a los arañazos, una estabilidad al calor seco, una resistencia al vapor de agua, una alta adhesión y elasticidad de las resinas reticuladas con aminoplasto endurecidas, que se obtienen por un proceso de endurecimiento provocado por los efectos de ácido y/o calor.

La obtención de las metilolaminotriazinas eteradas se efectúa por reacción de la aminotriazina con formaldehído y el alcohol empleado para la eteración en presencia de un ácido. La reacción se efectuaba hasta ahora en el margen de temperaturas entre temperatura ambiente normal y el punto de ebullición de la mezcla de reacción. Este procedimiento tradicional presenta, sin embargo, importantes desventajas. En primer lugar, el rendimiento volúmen tiempo del procedimiento es insatisfactorio, especialmente cuando se han de obtener metilolaminotriazinas eteradas con reducido grado de metilolación. Aquí se alcanzan rápidamente tiempos de reacción que hacen que los procedimientos conocidos resulten totalmente antieconómicos. Si se intenta, en este caso, aumentar la velocidad de reacción mediante aumento de la concentración de ácido en los preparados, entonces, una vez terminada la reacción y neutralizar el ácido se ha de retirar la sal formada de los procondensados, para lo cual se precisa una operación de filtrado, que resta la ganancia de tiempo que se logra por una mayor velocidad de reacción. Esta desventaja repercute en forma más desagradable cuando especialmente resinas con reducido contenido en formaldehído en su empleo en el sector de los materiales formados por capas presentan considerables ventajas: Presentan más alta reactividad y disocian considerablemente menos formaldehído durante el endurecimiento, con lo cual se facilita

considerablemente el empleo. Otra desventaja de los procedimientos conocidos consiste en que no se logra casi obtener precondensados reducidamente metilolados que sean estables al almacenamiento, es decir, que al almacenar durante
5 largo tiempo no tiendan a la cristalización.

Se ha descubierto ahora que las desventajas del procedimiento conocido se pueden evitar si para la obtención de metilolaminotriazinas eteradas con alcanoles con un valor medio analítico de $0,7n$ hasta $2n$ de grupos metilólicos por mol de aminotriazina, que están eteradas desde un
10 30 a 60 %, donde n es el número de los grupos amino de la aminotriazina, una aminotriazina con $0,7n$ hasta $3n$ moles de formaldehído, $2n$ hasta $10n$ moles de un alcohol o de una mezcla de alcanoles con 1 - 4 átomos de carbono, cuya
15 cadena de carbonos siempre que tenga más de 2 átomos de carbono también puede estar interrumpido por un átomo de oxígeno y 0 a $5n$ moles de agua por mol de aminotriazina se calienta en presencia de un ácido inorgánico u orgánico a un pH entre 3 y 6,5 en un recipiente cerrado, bajo presión,
20 a una temperatura entre 80 a 130°C , que es suficiente para generar en el aparato una sobrepresión de como mínimo 0,1 atmósferas. Por lo general, asciende el tiempo de reacción a 0,2 - 20 minutos.

Preferentemente se emplean por mol de aminotriazina $0,77n - 3n$ moles de formaldehído y $2,5n - 7n$ moles del alcohol o de la mezcla de alcohol. Para ajustar determinados grados de condensación se varía la cantidad de agua agregada preferentemente en la zona desde 0 hasta $3n$ moles por mol de la aminotriazina. Para la obtención de productos
30 de condensación especialmente baja se trabaja preferentemen-

lo en forma anhídrido. Las aminotriazinas, que ventajosamente se pueden hacer reaccionar según el procedimiento de la presente invención, son la benzoguanamina y, especialmente, la melamina.

5 Ejemplos de alcoholes, que son adecuados para su empleo según el procedimiento de la presente invención son: metanol, etanol, propanol, n-butanol, butanol-2, isobutanol, Los alcoholes, cuya cadena de carbono puede estar interrumpida por un átomo de oxígeno, son, por ejemplo: metoxietanol,
10 etoxietanol, metoxipropanol, metoxiisopropanol.

El empleo de mezclas de alcohol conduce a la formación de metilolaminotriazinas eteradas en forma mixta.

Especialmente preferente es el empleo del metanol como alcohol o de una mezcla de alcohol conteniendo como
15 mínimo 40 moles-% de metanol.

El margen de temperatura preferente para la ejecución del procedimiento se encuentra entre 85 y 115°C. Como la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción a presión normal se encuentra, por lo general, por debajo de 90°C,
20 se trabaja en un aparato cerrado resistente a la presión. En caso de que al emplear alcoholes superiores la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción a presión normal se encuentre por encima de 80, preferentemente por encima de 90°C, se aumentará la temperatura, de manera que en el
25 aparato se forme como mínimo una sobrepresión de 0,1 atmósferas. El procedimiento de la presente invención se realiza preferentemente con un pH entre 4,5 y 6,5. Este pH se logra mediante adición de un ácido inorgánico fuerte u orgánico en cantidades de aproximadamente 0,1 hasta 1 por mil al preparado de reacción. Los ácidos que se pueden emplear para el
30

procedimiento de la presente invención son los ácidos inorgánicos, tales como, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido bromhídrico, clorhídrico, fluorhídrico o iodhídrico, así como los compuestos, de los cuales éstos se liberan bajo las condiciones de reacción reivindicadas, o los ácidos orgánicos con una fuerza de acidez comparable, tales como, por ejemplo, los ácidos sulfónicos, ácido fórmico o ácidos halogenoacéticos.

En principio, también está dada la posibilidad de ajustar el pH necesario mediante la adición de ácidos más débiles. Sin embargo, es ventajoso trabajar con ácidos más fuertes, ya que de ellos se precisan cantidades molares inferiores y que la sal que queda después de la neutralización en una cantidad muy reducida, por lo general, se pueden mantener en el producto sin que perturben la aplicación o la película endurecida.

El procedimiento de la presente invención se puede efectuar, en caso dado, también en presencia de disolventes orgánicos inertes. Como disolventes orgánicos inertes son, por ejemplo, adecuados: los aromatos inferiores, los éteres alifáticos, las amidas sustituidas tales como dimetilformamida, los alcoholes terciarios tales como terc.-butanol.

La obtención según la presente invención de las metilolaminotriazinas eteradas a temperaturas que se encuentran por encima del punto de ebullición normal de las mezclas de reacción unen una alta economía con un margen de aplicación extraordinariamente amplio. Según el nuevo procedimiento de la presente invención, se pueden obtener los productos deseados en un tiempo de reacción desproporcionada-

mente corto. En comparación con los procedimientos hasta
ahora conocidos el procedimiento de la presente invención
necesita sólo 1/50 hasta 1/60 en la duración de reacción.
Este gran ahorro de tiempo es sorprendente, pues es conside-
5 rablemente mayor al que hubiese sido de esperar a base de
la mayor temperatura del procedimiento. Debido al ahorro
de tiempo en la reacción se obtiene para el procedimiento
un rendimiento volumen/tiempo considerablemente mayor y
adicionalmente un mayor ahorro de energía, ya que todas las
10 necesidades de energía están cubiertas con el calentamiento
de la mezcla de reacción. Además, no era de prever que en
la obtención de los productos según el nuevo procedimiento
de la presente invención fuese suficiente una cantidad de
ácido de efecto catalítico extraordinariamente reducida.
15 Esto tiene como consecuencia que después del desarrollo de
la reacción y neutralización del ácido en los productos del
procedimiento se encuentran cantidades de sal sólo extraor-
dinariamente reducidas, que en la mayoría de los casos no
han de ser retiradas, ya que no molestan en la aplicación
20 de los productos. Se suprime, por lo tanto, no sólo el ais-
lamiento de las sales, es decir, una operación de filtración
y lavado, que naturalmente va ligada a una pérdida de ren-
dimiento, sino también su eliminación.

Las altas velocidades de reacción logradas con el
25 nuevo procedimiento permiten también una realización conti-
nua del proceso de obtención, que, según los procedimientos
tradicionales, debido a los tiempos de reacción relativamen-
te largos no hubiese sido posible. En la realización conti-
nua del procedimiento de la presente invención hay que aña-
30 dir a las ventajas mencionadas además la posibilidad de pro-

ducir grandes cantidades de productos de procedimiento en aparatos relativamente pequeños.

5 El nuevo procedimiento según la presente invención es extraordinariamente flexible y permite por variación de los grados de metilolación y eteración, del grado de condensación de los productos del procedimiento y por la selección de los alcoholes empleados para la eteración, una adaptación óptima de los productos del procedimiento a la finalidad de empleo intencionada. En especial, el grado de metilolación
10 se puede variar al trabajar según el nuevo procedimiento de la presente invención en forma muy sencilla entre unos límites esencialmente más amplios a lo que era posible según los métodos hasta ahora conocidos. Así es, por ejemplo, posible, sin dificultad alguna y en un tiempo de reacción breve,
15 obtener metilol-aminotriazinas eteradas con un valor medio analítico de sólo 0,7 n grupos metilólicos por mol de aminotriazina. El procedimiento hasta ahora conocido precisa para ello hervir durante varias horas el preparado de reacción bajo reflujo, ya que con la condición de formaldehido tan reducida que entra en aplicación, la velocidad de
20 reacción en los procedimientos conocidos es extraordinariamente reducida. Esto se debe posiblemente a que la reducida cantidad de formaldehido primeramente reacciona inmediatamente con una gran cantidad de aminotriazina bajo formación de aminotriazinas de mayor metilolación y sólo al progresar
25 la reacción se presenta una distribución estadística de los grupos metilol sobre todas las moléculas de la aminotriazina del preparado. Las metilol-aminotriazinas eteradas, obtenidas según el nuevo procedimiento de la presente invención a temperaturas superiores a 80, preferentemente supe-
30

5 riores a 90°C, muestran también, contrario a los productos análogos obtenidos según procedimientos conocidos, una tendencia a la cristalización extraordinariamente reducida. Los productos que se obtuvieron según el nuevo procedimiento de la presente invención son, con pH superiores a 8, almacenables sin impedimento alguno también durante largos períodos de tiempo, sin que por ello pierdan su utilidad.

10 El grado de esterización y condensación de los productos del procedimiento se puede regular, entre otros, en forma sencilla mediante la cantidad del agua agregada. También aquí es una ventaja especial del nuevo procedimiento de la presente invención que también en la obtención de productos de mayor grado de condensación son suficientes tiempos de reacción de unos 5 - 10 minutos.

15 Mediante la selección de los alcoholes, que se emplean para la esterización de las metilolaminotriazinas, se puede variar la característica de endurecimiento, la viscosidad, la compatibilidad con los reactantes y la diluibilidad en los correspondientes disolventes y adaptarlo así a las necesidades de la práctica. Los productos del procedimiento de la presente invención son, por lo tanto, muy bien adecuados para todos los terrenos de aplicación mencionados al principio. Presentan especiales ventajas para el recubrimiento de superficies de materiales en planchas, especialmente placas de virutas de madera y en la fabricación de materiales en capas y encoladores, ya que los compuestos de aminoplasto esterados, fácilmente obtenibles según el nuevo procedimiento de obtención, con un grado de metilolación bajo y medio presentan una elasticidad especialmente alta.

30 Las indicaciones de porcentajes en los ejemplos si-

güentes son % en peso. El contenido en sólidos indicado en los ejemplos se determina secando una muestra de unos 2 g de solución a 120°C durante 1 hora y determinando el residuo. Los tiempos de salida mencionados en los ejemplos para indicar la viscosidad son tiempos de salida según 4/ DIN 53211, es decir, se determinaron mediante copas de salida DIN según DIN 53211. Los ejemplos 1 a 50 a continuación ejemplifican la obtención según la presente invención de valiosas resinas, que son excelentemente adecuadas como reticuladores para aglutinantes de vellones, aglutinantes de lacas, agentes para el encolado de madera, para el recubrimiento de la superficie de materiales de madera para la obtención de materiales prensados en capas, masas de prensado y para el alto ennoblecimiento en la industria textil y del papel, los ejemplos 51 a 55 representan algunas posibilidades de empleo de los productos obtenidos según la presente invención. La indicación EW en los ejemplos 7, 8, 9 y 20 significa el valor del secado al horno.

Ejemplo 1

316,8 g de melamina, 312,4 g de paraformaldehído (al 90 %), 1126,6 g de metanol y 1,34 g de ácido p-toluenosulfónico se introducen en un recipiente de presión de acero inoxidable dotado de agitador y termómetro. En el transcurso de 43 minutos se calienta bajo agitación en un baño de aceite a 110°C y se sigue agitando a esta temperatura durante 12 minutos. Sube así la presión interior a 3,5 atmósferas. Después se bombean rápidamente 10 g de una solución al 20 % de sosa y la mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente. El pH de la mezcla de reacción se ajusta con solución de hidrógenocarbonato sódico a 8,5 y la masa incolora se concentra hasta que el contenido en sólidos ascienda

a un 65,5 %.

Se obtienen 640 g de una resina de alta viscosidad, insoluble en agua, pero claramente diluible con metanol.

Ejemplo 2

5 316,8 g de melamina, 312,4 g de paraformaldehido
(al 90 %), 1126,6 g de metanol y 1,34 g de ácido p-tolueno-
sulfónico se introducen en un recipiente de presión de ace-
ro inoxidable dotado de agitador y termómetro. Después se
calienta en el transcurso de 30 minutos, bajo agitación, has-
10 ta a una temperatura de 100°C y se agita a esta temperatura
durante 1 minuto formándose una presión interior de 2,5 at-
mósferas. Después se bombean rápidamente 10 g de una solución
al 20 % de hidrógenocarbonato sódico y después se sigue ela-
borando como descrito en el ejemplo 1. Se obtienen 630 g
15 de una resina de melamina clara, espesa y totalmente dilui-
ble con agua. Contenido en sólidos 87 %.

Análisis: 3,7 moles de formaldehido y 2,4 moles de metoxilo
por mol de melamina.

Ejemplo 3

20 316,8 g de melamina, 312,4 g de paraformaldehido
(al 90 %), 1126,6 g de metanol, 110,0 g de agua y 1,34 g de
ácido p-toluenosulfónico se calientan en un recipiente de
presión de acero inoxidable en el transcurso de 20 minutos
bajo agitación a 100°C e inmediatamente se mezcla con 10 g
25 de solución saturada de hidrógenocarbonato sódico. La ulte-
rior elaboración se efectúa como descrito en los ejemplos 1
y 2. Se obtienen 610 g de una resina altamente viscosa con
un contenido en sólidos de un 80,6 %, que es soluble en agua,
pero que en mayores concentraciones, sin embargo, al reposar

durante largo tiempo bajo frío, solidifica a una pulpa cristalina, que al calentar vuelve a transformarse en una solución clara.

5 Análisis: 3,48 moles de formaldehído, 1,65 g-moles de OCH_3
 por mol de melamina.

Ejemplo 4

316,6 g de melamina, 193 g de paraformaldehído (al 90 %), 1289 g de metanol, 67 g de agua y 1,5 g de ácido p-toluenosulfónico se calientan en un recipiente de presión de acero inoxidable en el transcurso de 20 minutos bajo agitación a 100°C , ajustándose una presión interior de 2,3 atmósferas. Seguidamente se sigue agitando a 100°C durante 15 minutos y a continuación se mezcla con 13 g de solución saturada de hidrógenocarbonato sódico. La elaboración se efectúa como en los ejemplos anteriores y da 675 g (contenido en sólidos 76,6 %) de una resina muy viscosa, incolora, clara, con limitada diluibilidad en agua a temperatura ambiente.

Ejemplo 5

20 Se procede como en el ejemplo 3 con la diferencia de que después de alcanzar la temperatura de 100°C se agita durante 5 minutos a esta temperatura y después se mezcla con solución de hidrógenocarbonato sódico. La elaboración de la solución obtenida da 780 g de una resina viscosa, clara, 25 incolora, con un contenido en sólidos de un 82,0 %, que se puede mezclar con agua en cualquier proporción. El análisis da 3,58 moles de formaldehído y 2,6 g-moles de grupos OCH_3 por mol de melamina.

Ejemplo 6

316 g de melamina, 586 g de paraformaldehido (al 90 %), 220 g de agua, 1127 g de metanol y 2,0 g de ácido p-toluenosulfónico se calientan en el reactor descrito en el ejemplo 1 bajo agitación en el transcurso de 20 minutos a 100°C, se agita durante 5 minutos a esta temperatura y después se mezcla con 9 g de solución saturada de hidrógenocarbonato sódico. Después de la elaboración descrita en el ejemplo 1 se obtienen 832 g de una resina incolora, fuertemente viscosa (contenido en sólidos 95,4 %), que se mezcla ilimitadamente con agua.

Análisis: 6,0 moles de formaldehido y 2,8 moles de OCH_3 por mol de melamina.

Ejemplo 7

316,8 g de melamina, 312,4 g de paraformaldehido (al 90 %), 1126,6 g de metanol, 110,0 g de agua y 0,844 g de ácido nítrico concentrado se calientan en un recipiente de presión de acero inoxidable en el transcurso de 20 minutos bajo agitación a 100°C y se sigue agitando durante 5 minutos a esta temperatura. Después se agregan 10 g de solución saturada de hidrógenocarbonato sódico. La ulterior elaboración se efectúa como descrito en el ejemplo 1 y 2. La resina obtenida después de la elaboración corresponde en sus propiedades ampliamente a la obtenida en el ejemplo 5.

Rendimiento: 659 g de resina (EW= 94,3 %)

Ejemplo 8

Se procede como descrito en el ejemplo 7, pero la cantidad del ácido nítrico empleado se reduce a la mitad. Se obtienen 785 g de una resina infinitamente diluible con agua

(EW = 75,3 %).

Ejemplo 9

5 Se procede como descrito en el ejemplo 7, pero la cantidad de ácido nítrico empleada se reduce, sin embargo, a 1/4. La resina obtenida es asimismo miscible con agua en cualquier proporción.

Rendimiento: 792 g de resina (EW = 75,0 %).

Ejemplo 10

10 316 g de melamina, 312 g de paraformaldehído (al 90 %), 1127 g de metanol, 40 g de agua y 0,5 g de ácido nítrico ($d = 1,4$) se calientan en un recipiente cerrado de acero inoxidable en el transcurso de 20 minutos a 90°C bajo agitación, después se agita durante 5 minutos a esta temperatura, con lo que la presión interior sube a 1,6 atmósferas.

15 Se agregan entonces 7 g de una solución saturada de hidrógeno-carbonato sódico y a continuación se enfría. Al elaborar se aislan 50 g de melamina sin disolver. El filtrado se concentra a una resina viscosa al 74 % soluble en agua.

Rendimiento: 644 g.

20 Ejemplo 11

Se procede como en el ejemplo 10 con la diferencia de que se calienta a 100°C y se agita a esta temperatura durante 3 minutos. Después de neutralizar y enfriar se obtiene una solución clara, ilimitadamente diluible con agua, que

25 después de concentrar a 800 g da una solución resinosa al 75 %.

Ejemplo 12

Se calienta como en el ejemplo 11 a 100°C , pero se agita sólo durante 30 segundos a esta temperatura. Después se neutraliza y enfría. Después de evaporar se obtienen
5 800 g de una solución de resina clara al 71 %. El producto se puede mezclar con agua en cualquier proporción.

Ejemplo 13

474 g de melamina, 312 g de paraformaldehído
(al 90 %), 1600 g de metanol y 390 g de una solución de un
10 36 % de formaldehído, y 20 % de metanol y 44 % de agua, se calientan en un recipiente de acero inoxidable a 95°C bajo agitación. Sube aquí la presión interior a 1,4 atmósferas. Después se agrega una mezcla de 0,65 g de ácido nítrico
($d = 1,4$) y 26 g de metanol, se sigue agitando durante 10
15 minutos a 95°C , después se agrega a 10 g de una solución acuosa, saturada, de hidrógenocarbonato sódico y finalmente se enfría. La solución clara se ajusta con solución saturada de hidrógenocarbonato sódico a un pH de 8,4 y se evapora
20 hasta un contenido en sólidos del 75 %. Rendimiento: 1225 g. El producto se puede mezclar con agua en cualquier proporción.

Análisis: 3,5 moles de formaldehído, 2,2 moles de OCH_3 por mol de melamina.

Ejemplo 14

25 316 g de melamina, 312 g de paraformaldehído (al 90 %), 1236 g de metanol y 40 g de agua se calientan bajo agitación en un recipiente de acero inoxidable en el transcurso de 20 minutos a 100°C , ajustándose una presión de 2,4 atmósferas. Después se agrega una mezcla de 0,5 g de ácido

nítrico y 4 g de metanol, se sigue agitando a 100°C durante 5 minutos y finalmente se neutraliza mediante adición de 7 g de solución saturada de hidrógenocarbonato sódico. La solución clara se ajusta a un contenido en sólidos de un 75 %.

5 Rendimiento: 810 g. La viscosidad de la solución asciende en la copa de salida de 4 mm a 20°C a 170 segundos.

Análisis: 3,35 moles de formaldehído, 2,52 moles de OCH_3 por mol de melamina.

Ejemplo 15

10 Se procede como en el ejemplo 13, pero después de agregar el ácido se agita sólo durante 5 minutos a 95°C. Después de la elaboración como en el ejemplo 13 se obtienen sin filtración 1190 g de solución clara al 75 % con una viscosidad (copa de salida de 4 mm a 20°C) de 150 segundos.

15 Ejemplo 16

Se procede como en el ejemplo 15, pero se calienta sólo a 90°C y después de agregar el ácido se agita durante 5 minutos a 90°C. Después de elaborar como en el ejemplo 15 se obtiene de la filtración 1170 g de solución clara al 75 %.
20 La viscosidad de la solución asciende a 185 segundos (copa de salida de 4 mm a 20°C).

Ejemplo 17

474 g de melamina, 248 g de paraformaldehído (al 90 %), 1600 g de metanol y 310 g de una mezcla de un 37 % de formaldehído, 20 % de metanol y 43 % de agua se calientan en un recipiente de acero inoxidable bajo agitación a 95°C. Después se agrega una mezcla de 1,2 g de ácido nítrico (d = 1,4) con 26 g de metanol, se agita durante 5 minutos

a 95°C formándose una sobrepresión de 1,5 atmósferas y a continuación se neutraliza con 30 g de una solución saturada de hidrógenocarbonato sódico. Después de enfriar se separa la solución de 9 g de melamina sin disolver y se concentra a un contenido en sólidos de un 75 %. El rendimiento asciende a 1060 g. La viscosidad de la solución a 20°C, medido en la copa de salida de 4 mm, asciende a 315 segundos.

Análisis: 2,8 moles de formaldehído, 1,4 moles de OCH_3 por mol de melamina.

10 Ejemplo 18

474 g de melamina, 215 g de paraformaldehído (al 90 %), 1600 g de metanol y 268 g de una mezcla de un 37 % de ácido fórmico, 20 % de metanol y 43 % de agua, se calientan a 100°C y después se agrega una mezcla de 1,2 g de ácido nítrico (d = 1,4) y 26 g de metanol, después se agita durante 5 minutos a 100°C y finalmente se neutraliza con 30 g de solución saturada de hidrógenocarbonato sódico. Después de enfriar se separan 17,5 g de melamina de la solución y el filtrado se elabora. Se obtienen 1000 g de una solución al 75 %, que se puede mezclar ilimitadamente con agua. El producto cristaliza después de algún tiempo.

20 Ejemplo 19

474 g de melamina, 248 g de paraformaldehído (al 90 %), 1600 g de metanol, 310 g de una mezcla de 37 % de formaldehído, 20 % de metanol y 43 % de agua, se calientan bajo agitación a 95°C y a la sobrepresión de 1,5 atmósferas que se presenta se bombea una solución de 1,2 g de ácido nítrico concentrado en 26 g de metanol. Después se agita a esta temperatura durante 9 minutos y a continuación con 30 g de solución saturada de hidrógenocarbonato sódico se ajust-

5 ta a un pH de 9,5. Después de enfriar se ajusta la solución clara a un contenido en sólidos de un 75 %. Rendimiento: 1120 g. La viscosidad de la solución asciende, medido en la copa de salida de 4 mm a 20°C, a 190 segundos; la diluibilidad en agua es ilimitada.

Análisis: 2,6 moles de formaldehído y 1,8 moles de OCH_3 por mol de melamina.

Ejemplo 20

10 Se procede como en el ejemplo 19, con la diferencia de que en lugar de durante 9 minutos se agita durante 11 minutos a 95°C. La elaboración análoga da 1095 g de un producto ilimitadamente diluible en agua con una viscosidad de 215 segundos (medido en la copa de salida de 4 mm a 20°C) con un contenido en sólidos de un 75,7 % (EWH 1 hora a 15 120°C).

Análisis: 2,8 moles de formaldehído y 1,7 moles de OCH_3 por mol de melamina.

Ejemplo 21

20 El ejemplo 20 se realiza en una escala 16,6 veces mayor. El producto ajustado a un contenido en sólidos de un 75 % es claro e ilimitadamente diluible con agua. La viscosidad en la copa de salida de 4 mm asciende aproximadamente a 250 segundos a 20°C.

Ejemplo 22

25 118500 g de melamina, 411000 g de metanol, 63000 g de paraformaldehído (al 90 %), 93000 g de una mezcla de un 37 % de formaldehído, 20 % de metanol y 43 % de agua se calientan bajo agitación a 95°C. A esta temperatura se acidifi-

lica con 300 μ de ácido nítrico concentrado, se agita durante 11 minutos a 95 - 99°C y 2,4-2,6 atmósferas de sobrepresión y con 7500 g de solución saturada de hidrógenocarbonato sódico se ajusta a un pH de 9,3. El producto ajustado a un contenido en sólidos de un 75 % tiene una viscosidad de 170 segundos (copa de salida de 4 mm a 20°). Las propiedades del producto concuerdan ampliamente con el obtenido según el ejemplo 20.

Ejemplo 23

10 474 g de melamina, 427 g de paraformaldehído y 2000 g de metanol se calientan bajo agitación a 95°C y se mezcla con 1,2 g de ácido nítrico (d = 1,4), disueltos en 26 g de metanol. Se agita durante 10 minutos a 95-98°C y 1,75 hasta 1,9 atmósferas de sobrepresión y bajo adición de 15 30 g de solución saturada de hidrógenocarbonato sódico se ajusta un pH de 9,8. El producto se ajusta a un contenido en sólidos de un 76 %. El rendimiento asciende a 1142 g. Esta solución acuosa tiene una viscosidad de 440 segundos (copa de salida 4 mm a 20°C). Su diluibilidad en agua es 20 ilimitada.

Análisis: 3,1 moles de formaldehído y 2,0 moles de OCH_3 por mol de melamina.

Ejemplo 24

25 Se procede como en el ejemplo 23, con la diferencia de que se emplean 1,5 g de ácido nítrico (d = 1,4). Se forma una solución de resina clara, ilimitadamente diluible en agua (rendimiento 1145 g) con un contenido en sólidos de un 75,9 % y una viscosidad de 193 segundos (copa de salida 4 mm a 20°C).

Ejemplo 25

Se procede como en el ejemplo 13, con la diferencia de que la cantidad de metanol de 1600 g se aumenta a 2000 g. El producto ajustado a un contenido en sólidos de un 75 % (rendimiento 1120 g) tiene una viscosidad de salida de 150 segundos (copa de salida 4 mm a 20° C) y es ilimitadamente diluible con agua.

Análisis: 3,3 moles de formaldehído y 1,4 moles de OCH_3 por mol de melamina.

10 Ejemplo 26

474 g de melamina, 427 g de paraformaldehído (al 90 %), 2000 g de metanol y 1,5 g de ácido nítrico concentrado se calientan en un recipiente de presión de acero inoxidable V4A bajo agitación en el transcurso de 25 minutos a 100°C. Después se agita durante 1 minuto a esta temperatura y después se ajusta con 35 g de solución saturada de hidrógenocarbonato sódico a un pH de 9,9. Mediante filtración se separan 13 g de melamina sin disolver. El producto elaborado a un contenido en sólidos del 76 % (rendimiento 1135 g) tiene una viscosidad de salida de 230 segundos (copa de salida de 4 mm a 20°C). La solución se puede diluir con agua en cualquier proporción.

Ejemplo 27

25 Se procede como en el ejemplo 26, con la diferencia de que después de alcanzarse la temperatura de 100°C se sigue agitando durante 5 minutos. La solución obtenida después de neutralizar y enfriar es totalmente clara. Elaborada a un contenido en sólidos de un 75 % se obtienen 1120 g de un producto con una viscosidad de 210 segundos (copa de sa-

lida de 4 mm a 20°C), la miscibilidad con agua es ilimitada.

Ejemplo 28

Se procede como en el ejemplo 27, con la diferencia de que se duplica la cantidad de ácido nítrico ajustada. La solución clara se concentra a 1158 g (contenido en sólidos 75 %). La viscosidad de esta solución asciende a 235 segundos (copa de salida 4 mm a 20°C), la diluibilidad con agua es de 1 : 3.

Ejemplo 29

316 g de melamina, 418 g de paraformaldehído (al 90 %), 2000 g de metanol y 1 g de ácido p-toluenosulfónico se calientan en el transcurso de 20 minutos bajo agitación a 100°C y una sobrepresión de 2,4 atmósferas, después se agita durante 5 minutos bajo estas condiciones y después se ajusta con 10 g de solución saturada de hidrógenocarbonato sódico a un pH de 8,5. La solución clara, elaborada a un contenido en sólidos de un 85 %, miscible con agua e isopropanol en cualquier proporción (rendimiento 740 g) tiene una viscosidad de 183 poise a 25°C, medido en un viscosímetro según Epprecht.

Ejemplo 30

474 g de melamina, 289 g de paraformaldehído (al 90 %), 1933 g de metanol y 100 g de agua se mezclan después de calentar a 110°C y una sobrepresión de 3,8 atmósferas con 2,25 g de ácido p-toluenosulfónico, disuelto en 20 g de metanol y a continuación se sigue agitando durante 8 minutos a esta temperatura. Después de neutralizar con 20 g de solución de hidrógenocarbonato sódico, enfriar y elaborar

a un 75 % de sólidos se forma una solución (rendimiento 987 g) con una viscosidad de 380 segundos (medido en la copa de salida de 4 mm a 20°C) y una compatibilidad con agua de 1 : 2,8.

5 Ejemplo 31

316 g de melamina, 586 g de paraformaldehído y 2000 g de metanol se calientan bajo agitación en el transcurso de 20 minutos a 100°C y una sobrepresión de 2,3 atmósferas y después se mezcla con una solución de 1 g de ácido p-toluenosulfónico en 25 g de metanol. Se agita bajo estas condiciones durante 6 minutos, se neutraliza, se enfría y se elabora a un contenido en sólidos de un 86 %. La solución obtenida (rendimiento 810 g) se puede mezclar con agua e isobutanol en cualquier proporción y tiene una viscosidad de 60 poise a 25°C, medido en un viscosímetro según Epprecht.

15 Ejemplo 32

378 g de melamina, 400 g de paraformaldehído, (al 90 %) y 1800 g de etilenglicolmonometiléter se calientan en el transcurso de 45 minutos bajo agitación a 95°C y se mezcla con 2 g de ácido nítrico concentrado en 25 g de metanol y se sigue agitando durante 10 minutos a 95-108°C. A continuación se neutraliza la mezcla de reacción con 40 g de una solución saturada de hidrógenocarbonato sódico y se elabora a un contenido en sólidos de un 72,4 %. Rendimiento: 1355 g. El producto representa una solución clara, con una viscosidad de 145 poise.

Ejemplo 33

474 g de melamina, 124 g de paraformaldehido (al 90 %), 615 g de una mezcla de 36 % de formaldehido, 44 % de agua y 20 % de metanol y 1600 g de metanol se calientan bajo agitación a 95°C, se mezcla con una solución de 1,2 g de ácido nítrico concentrado en 26 g de metanol y se sigue agitando a 95°C y una sobrepresión de 1,8 atmósferas. Después se ajusta con 30 g de una solución saturada de hidrógenocarbonato sódico a un pH de 8,6. Después de elaborar se obtienen 1089 g de una solución al 75 % con una viscosidad de 325 segundos, medido en la copa de salida de 4 mm a 20°C.

Ejemplo 34

378 g de melamina, 1125 g de una solución de un 40 % de formaldehido en isobutanol, 300 g de metanol y 1000 g de isobutanol se calientan en el transcurso de 2 minutos a 100°C, se mezcla con una mezcla de 2,0 g de ácido nítrico concentrado en 26 g de metanol y se agita durante 10 minutos a 100°C. Después de neutralizar con 40 g de solución saturada de hidrógenocarbonato sódico se enfría y se concentra por evaporación hasta un contenido en sólidos de un 75 %. (Rendimiento 1312 g). La viscosidad de la solución asciende a 200 poise a 25°C, medido en el viscosímetro rotativo según Epprecht.

Ejemplo 35

316 g de melamina, 502 g de paraformaldehido (al 90 %), 2000 g de metanol se calientan en 27 minutos a 100°C, se mezcla con 1 g de ácido p-toluenosulfónico en 25 g de metanol y se agita durante 9 minutos a 100°C. Después

se mezcla la mezcla de reacción con 10 g de solución saturada de hidrógenocarbonato sódico. Rendimiento: 915 g, contenido en sólidos = 75,3 %. La viscosidad de la solución ascendió a 183 segundos, medido en la copa de salida de 4 mm a 20°C.

5

Ejemplo 36

316 g de melamina, 1156 g de solución de formaldehído (acuosa al 39 %), 1500 g de metanol se calientan bajo agitación en 23 minutos a 100°C y 1,75 atmósferas de sobrepresión. Después se agrega 1 g de ácido p-toluenosulfónico, disuelto en 25 g de metanol, se sigue agitando durante 9 minutos a 100°C, se neutraliza con 10 g de solución saturada de hidrógenocarbonato sódico y se enfría. La solución evaporada y ajustada a un contenido en sólidos de un 75,7 % (925 g) tiene una viscosidad de 210 segundos. El tiempo de salida medido en la copa de salida de 4 mm a 20°C.

10

15

Ejemplo 37

474 g de melamina, 331 g de paraformaldehído (al 90 %), 413 g de una mezcla de un 36 % de formaldehído, 44 % de agua y 20 % de metanol y 1600 g de metanol se calientan bajo agitación en 20 minutos a 110°C aumentando la presión a 3,25 atmósferas. Después se bombea una solución de 1,2 g de ácido nítrico concentrado en 20 g de metanol y se sigue agitando durante un minuto a 110°C. A continuación se ajusta la mezcla, rápidamente, con 30 g de una solución saturada de hidrógenocarbonato sódico en agua a un pH de 8,6 y se enfría. Se obtienen 1225 g de solución acuosa al 74,7 % con una viscosidad de 280 segundos, medido en la copa de salida de 4 mm a 20°C.

20

25

Ejemplo 38

474 g de melamina, 331 g de paraformaldehido (al 90 %), 1600 g de metanol, 413 g de una mezcla de un 43 % de agua, 20 % de metanol y 37 % de formaldehido se calientan a 95°C, ajustándose una presión de 1,7 atmósferas. Después se agregan 3,53 g de ácido fórmico en 20 g de metanol y se agita durante 11 minutos a 95 - 96°C. Después se neutraliza con 55 g de una solución saturada de hidrógeno-carbonato sódico en agua, se enfría y se concentra a un contenido en sólidos de un 75,4 %. Rendimiento 1250 g. Viscosidad de la solución al 75 %: 400 segundos (copa de salida DIN 4 mm a 20°C).

Ejemplo 39

Se procede como en el ejemplo 38, con la diferencia de que la adición de ácido se efectúa a 105°C y después se agita durante 5 minutos a esta temperatura. El producto neutralizado, elaborado a un contenido en sólidos de un 73,2 % (902 g) tiene una viscosidad de salida de 235 segundos (copa de salida DIN 4 mm a 20°C).

Ejemplo 40

298 g de melamina, 312 g de paraformaldehido (al 90 %), 2000 g de metanol y 390 g de una mezcla de un 20 % de metanol, 37 % de formaldehido y 43 % de agua se calientan bajo agitación a 95°C, después se agrega una solución de 1,2 g de ácido nítrico concentrado en 20 g de metanol, se agita durante 11 minutos a 95°C y se neutraliza con 30 cc de solución saturada de hidrógenocarbonato sódico y se enfría. Después de ajustar el producto a un contenido en sólidos de un 75,6 % se obtiene una solución clara (867 g)

con una viscosidad de salida de 230 segundos (copa de salida DIN de 4 mm a 20°C).

Ejemplo 41

5 474 g de melamina, 312 g de paraformaldehido
(al 90 %), 1600 g de metanol y 427 g de una mezcla de un
20 % de metanol, 37 % de formaldehido y 43 % de agua se ca-
lientan bajo agitación a 90°C, presentándose una presión de
2,0 atmósferas. Después se agrega una solución de 5 g de
10 ácido nítrico (d = 1,4) en 25 g de metanol, se agita duran-
te 5 minutos a 90°C y se neutraliza y elabora como indica-
do en los ejemplos anteriores. Se obtienen 1230 g de una
solución clara al 75,4 % con una viscosidad de 132 segundos
(copa de salida Din 4 mm a 20°C).

Ejemplo 42

15 374 g de benzoguanamina, 300 g de paraformaldehi-
do (al 90 %), 2000 g de metanol se calientan a 95°C, se
mezcla con 1,2 g de ácido nítrico concentrado y se agita
durante 10 minutos. Después se neutraliza con 35 g de
20 solución concentrada de hidrógenocarbonato sódico, se en-
fría y se concentra a un contenido de un 94 %. El residuo
se ajusta mediante adición de metanol a un 74 % de conteni-
do en sólidos. Rendimiento 744 g. Viscosidad de la solución:
80 segundos (copa de salida Din de 4 mm a 20°C).

Ejemplo 43

25 474 g de melamina, 499 g de paraformaldehido con
un contenido en formaldehido de un 90 % y 2200 g de n-propa-
nol se calientan bajo agitación en un recipiente de presión
de acero inoxidable de 4000 cc de capacidad en el transcur-

so de 18 minutos a 95°C. Después se introducen 1,2 g de ácido nítrico concentrado, disueltos en 25 g de n-propanol y a 95°C se sigue agitando durante 11 minutos. Después de neutralizar con 30 cc de solución saturada de hidrógenocarbonato sódico se enfría. La solución se filtra, separándose un residuo de 42 g de melamina. El filtrado da después de evaporar a 1350 g un contenido en sólidos de un 75 %. Viscosidad de la solución 234 poise (25°C, viscosímetro de Epprecht).

10 La resina sólida contiene por mol de melamina 4 moles de formaldehído, de ellos 1,83 moles eterados con n-propanol.

Ejemplo 44

15 Se trabaja como en el ejemplo 43, con la diferencia de que en lugar de agitar 11 minutos se agita durante 15 minutos. El residuo en melamina asciende, en este caso, a 16 g. Rendimiento: 1412 g de solución al 75 %. Viscosidad de la solución al 75 %: 80 poise. Datos analíticos del cuerpo sólido: 3,64 moles de formaldehído y 1,94 moles de OC_3H_7 por 1 mol de melamina.

Ejemplo 45

25 474 g de melamina, 499 g de paraformaldehído al 90 % y 2200 g de alcohol n-propílico se calientan en 30 minutos en el aparato descrito en el ejemplo 43 a 100°C, después se mezcla con una solución de 1,2 g de ácido nítrico concentrado en 25 g de alcohol n-propílico y se agita durante 15 minutos a 100°C. Después se neutraliza con solución de hidrógenocarbonato sódico, se enfría y se concentra a un contenido en sólidos de un 75 %. Se obtienen 1500 g de solu-

ción con una viscosidad de 66 poise. Trabajando de esta manera no queda ningún residuo de melamina. Diluibilidad en xileno: 1 : 9,4; diluibilidad en isobutanol 0,6; diluibilidad en bencina 1 : 0,6. Datos analíticos: 3,69 moles de formaldehído y 2,38 moles de OC_3H_7 por mol de melamina.

Ejemplo 46

474 g de melamina, 998 g de paraformaldehído al 90 % y 2200 g de n-butanol se calientan en el aparato arriba descrito en el transcurso de 22 minutos a $100^{\circ}C$ y después se mezcla con una solución de 1,2 g de ácido nítrico concentrado en 25 g de n-butanol. La mezcla se agita a continuación durante 15 minutos a $100^{\circ}C$ y después se neutraliza con solución de hidrógenocarbonato sódico. Después de concentrar a un contenido en sólidos de un 75 % se obtienen 2100 g de solución con una viscosidad de 380 segundos (copa de salida Din de 4 mm a $20^{\circ}C$).

Ejemplo 47

344 g de benzoguanamina, 300 g de paraformaldehído al 90 % y 2200 g de metanol se calientan a $95^{\circ}C$, se mezcla con una solución de 1,2 g de ácido nítrico al 63 % en 25 g de metanol y se agita durante 10 minutos a $95^{\circ}C$. Después de neutralizar con 35 cc de solución saturada de hidrógenocarbonato sódico se enfría y a continuación se concentra a 558 g. El residuo se recoge en 282 g de isobutanol. Se obtiene una solución con un contenido en sólidos de un 62 % y una viscosidad de 167 segundos (copa de salida Din de 4 mm).

Ejemplo 48

La resina obtenida según el ejemplo 22 se pulveriza por ambos lados sobre un vellón de fibras enmarañadas de

60 g/m² de peso de políster en proporción en peso de 100 : 15. Después se seca durante 10 segundos a 200°C y se condensa. Se obtiene un vellón de excelente resistencia y elasticidad.

5 Ejemplo 49

La resina obtenida según el ejemplo 8 se agrega a un aglutinante de dispersión de acrilato conteniendo grupos hidroxilo con 25 % de sólidos en proporción 100 : 20 (referido a los sólidos). Después se agrega un 1 % (referido a los sólidos) de toluenosulfonato trietilamónico y la solución se foudarda sobre un vellón de fibras enmarañadas de poliéster (con un 100 % de humedad residual). El vellón secado durante 30 minutos a 80°C se condensa ulteriormente durante 10 minutos a 130°C. El vellón ligado presenta excelentes estabilidades al agua y a los disolventes, así como muy buena resistencia al rasgado y elasticidad.

10

15

Ejemplo 50

La solución de resina obtenida según el ejemplo 21 se diluye con agua a un 58 % y se mezcla con un 1 % de ácido p-toluenosulfónico, referido a los sólidos. Con esta solución se impregna un papel decorativo de 80 g/m² hasta un contenido en resina de un 60-62 % y se seca hasta una humedad residual de un 6 %. El papel enresinado se prensa bajo una fuerza de 20 kp/cm durante 10 minutos a 150° sobre una placa de virutas de madera. Se obtiene una superficie resistente a los arañazos, elástica y cerrada.

20

25

Ejemplo 51

El ejemplo muestra el empleo de distintos compuestos de aminoplasto eterados, obtenidos según el procedimien-

to de la presente invención, como componentes de reticulación para la obtención de aglutinantes de laca. En una serie de ensayos se mezclaron distintos compuestos de aminoplasto, obtenidos según la presente invención, y polímeros 5 conteniendo distintos tipos de grupos hidroxilo en unas proporciones en peso determinadas. En todos los casos se obtuvieron aglutinantes de laca reticulables claros, que se aplicaron en un espesor de capa (húmedo) de 125 μ sobre una 10 placa de vidrio. Después de endurecer se obtuvieron en todos los casos revestimientos incoloros, de alto brillo, con buenas propiedades.

La tabla a continuación da un resumen sobre las sustancias variadas en los distintos ensayos, proporciones 15 cuantitativas y condiciones de ensayo así como sobre las propiedades de los revestimientos endurecidos.

Las columnas de la tabla contienen los siguientes datos:

- Columna 1: Nº del ejemplo de ejecución, según el cual se obtuvo la resina de aminoplasto empleada,
- 20 Columna 2: Una letra que caracteriza el polímero que contiene grupos hidroxilo. Aquí significan
- Letra A: un poliéster diluible en agua, modificado con ácido graso e isocianato, con un índice de acidez 50 del tipo Alkydal F50W,
- 25 Letra C: una resina alquídica modificada con aceite con un índice de acidez < 10 y aproximadamente un 50 % de contenido en ácidos grasos sintéticos (tipo Alftalat 421 C),
- Letra L: una resina alquídica de aceite corto con un 25 % de ácidos grasos sintéticos (tipo Alkydal F25),
- 30 Letra M: un poliéster de isoftalato sin modificar con un índice de acidez < 5 y un índice OH de ~ 150 del tipo del

Alfalanol AN 100,

Letra S₁: significa un copolímero de estireno-acrilato con un 2 % de grupos hidroxilo, referido a la resina sólida. El índice de acidez es inferior a 5 mg de KOH/g de resina sólida,

Letra S₂: significa un copolímero de estireno-acrilato con un 2 % de grupos hidroxilo referido a la resina sólida. El índice de acidez se encuentra en 20 mg de KOH/g de resina sólida,

Letra S₃: significa un copolímero de estireno-acrilato con un 2 % de grupos hidroxilo referido a la resina sólida. El índice de acidez se encuentra en 10 mg de KOH/g de resina sólida,

Columna 3: Indica la proporción en peso entre polímero conteniendo hidroxilo (según la columna 2) y la resina de aminoplasto obtenida según la presente invención (según la columna 1).

Columna 4: indica las condiciones de endurecimiento, tiempo de endurecimiento (minutos) y temperatura de endurecimiento (°C),

Columna 5: contiene una nota sobre la dureza de uña de los revestimientos endurecidos, donde la nota 0 significa dureza de uña y nota 1 casi dureza de uña,

Columna 6: indica la nota de la evaluación de corte de rejilla de 6° conocida, donde 0 es la mayor y 5 menor adhesión sobre el sustrato,

Columna 7: indica el estado de revestimiento después de 24 horas bajo los efectos de agua, donde la nota 0 significa ninguna variación del revestimiento, la nota 1 reducida disminución de la dureza de uña y nota 2 una superficie mate.

Columna 8: indica el estado del revestimiento después de 24 horas bajo los efectos de bencina, donde valen las mismas notas como en la columna 7 y

Columna 9: indica el disolvente en el que se había disuelto el compuesto aminoplasto.

5

Tabla

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
5	45	A	65/35	30/120	0	GT 5	0	0	} n-propanol
	45	A	70/30	30/120	0	GT 0	0	0	
	45	M	70/30	30/120	1	GT 0	1	0	
	31	A	70/30	30/120	0	GT 0	2	0	Isobutanol
	31	A	70/30	30/120	0	GT 0	2	0	Agua
10	31	M	70/30	60/120	1	GT 0	1	0	Isobutanol
	31	C	70/30	60/120	0	GT 0	2	0	Agua
	29	A	70/30	30/120	0	GT 0	2	0	Agua
	29	L	70/30	60/120	0	GT 2	0	0	Agua
	29	C	70/30	60/120	0	GT 0	0	0	Agua
15	41	A	70/30	30/120	0	GT 0	1	0	Agua
	41	L	70/30	60/120	0	GT 0	1	0	Agua
	29	M	70/30	60/120	1	GT 0	1	0	} Isobutanol
	41	M	70/30	60/120	0	GT 0	1	0	
	46	A	70/30	60/120	1	GT 0	1	0	n-butanol
20	46	M	70/30	60/120	1	GT 0	1	1	n-butanol
	46	L	70/30	60/120	1	GT 1	1	0	n-butanol
	46	C	70/30	60/120	1	GT 0	2	0	n-butanol
	47	A	70/30	60/120	1	GT 0	1	1	Isobutanol
	47	M	70/30	60/120	1	GT 0	1	0	Isobutanol
25	47	L	70/30	60/120	1	GT 0	1	0	Isobutanol
	47	C	70/30	60/120	1	GT 0	1	0	Isobutanol
	45	L	70/30	60/120	0	GT 2	2	0	} n-propanol
	45	C	70/30	60/120	0	GT 0	2	0	
	47	S ₁	70/30	60/120	1	GT 4	0	0	} Isobutanol
47	S ₂	70/30	60/120	1	GT 2	0	0		
47	S ₃	70/30	60/120	1	GT 4	1	1		

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	31	S ₁	70/30	60/120	1	GT 0	0	0	} Isobutanol
	31	S ₂	70/30	60/120	0	GT 5	0	0	
	31	S ₃	70/30	60/120	1	GT 0	1	1	
5	45	S ₁	70/30	60/120	1	GT 0	0	0	} n-propanol
	45	S ₂	70/30	60/120	0	GT 5	0	0	
	45	S ₃	70/30	60/120	1	GT 0	1	1	
	46	S ₁	70/30	60/120	1	GT 0	1	1	} n-butanol
	46	S ₂	70/30	60/120	1	GT 5	0	0	
10	46	S ₃	70/30	60/120	1	GT 1	1	1	

Ejemplo 52

15 Un polímero de acetato de vinilo conteniendo grupos hidroxilo, presente en forma de una emulsión acuosa estable al 50 %, se mezcló con un 15 %, referido a los sólidos, del producto obtenido según el ejemplo 41 así como con un 1 % de cloruro amónico. Un encolado de madera efectuado con esta mezcla demostró una resistencia al agua excelentemente mejorada.

NOTA .-

20 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.

REIVINDICACIONES

25 1.- Procedimiento para la obtención de metilolaminotriazinas eteradas con alcanoles, con un valor medio analítico de 0,7 n hasta 2 n de grupos metilol por mol de amino-

5 triazina, que están esterados en un 30 hasta 60 %, donde n
es el número de los grupos amino de la aminotriazina, caracte-
terizado porque una aminotriazina con $0,7 n$ hasta $3 n$ -moles
de formaldehído, $2 n$ hasta $10 n$ -moles de un alcohol o de una
mezcla de alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono, cuya cade-
na de carbonos siempre que tenga más de dos átomos de carbo-
no también puede estar interrumpida por un átomo de oxígeno
y 0 a 5 n -moles de agua por mol de aminotriazina se calienta
10 en presencia de un ácido inorgánico fuerte u orgánico, a un
pH entre 3 y 6,9 en un aparato cerrado hermético a la presión
a una temperatura entre 80 a 130°C, que es suficiente para
producir en el aparato una sobrepresión de como mínimo 0,1
atmósferas.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
terizado porque se emplean $0,77 n$ hasta $3 n$ -moles de formal-
dehído por mol de aminotriazina.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2,
caracterizado porque se emplean $2,5 n$ hasta $7 n$ -moles del
alcohol o de la mezcla de alcohol por mol de aminotriazina.

20 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 3,
caracterizado porque se emplean 0 a $3 n$ -moles de agua por mol
de aminotriazina.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 4,
caracterizado porque se trabaja bajo ausencia de agua.

25 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 5,
caracterizado porque como aminotriazina se emplea melamina.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 5,
caracterizado porque como aminotriazina se emplea benzoguana-
mina.

30 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 7,

caracterizado porque se emplea un alcohol o una mezcla de alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono cuya cadena de carbonos, siempre que tenga más de 2 átomos de carbono, también puede estar interrumpida por un átomo de oxígeno.

5 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 8, caracterizado porque como alcohol se emplea metanol o una mezcla alcohólica que contiene como mínimo 40 moles % de metanol.

10 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 9, caracterizado porque como alcohol se emplea metanol.

11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 10, caracterizado porque se trabaja a temperaturas entre 85 y 115°C.

15 12.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 11, caracterizado porque se calienta durante 0,2 hasta 20 minutos.

13.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 12, caracterizado porque se trabaja a un pH entre 4,5 y 6,5.

20 14.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 10, caracterizado porque se trabaja en presencia de disolventes orgánicos inertes.

15.- Procedimiento para la obtención de metilclaminotriazinas eteradas, tal y como queda gustancialmente descrito en la presente Memoria.

25 Esta Memoria consta de 36 hojas escritas a máquina por una sola cara.

20 MAYO 1975

Madrid,

CASELLA FARBWERKE MAINKUR
AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ
por B. Elmadou L. Costa Fernández