

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

20 ENE. 1979

ES (11) NUMERO 472772 (10) A 1  
(21) FECHA DE PRESENTACION 23 AGO. 1978  
(22)

Se inscribió en el Registro de acuerdo con el artículo 15 de la Ley de Patentes de 1974 que figuran en la presente solicitud y según el contenido de la Memoria adjunta.

**PATENTE DE INVENCION**

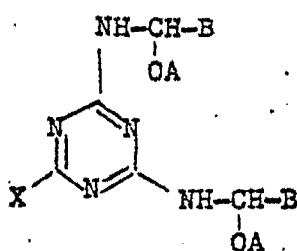
<b>(30) PRIORIDADES:</b>		
<b>(31) NUMERO</b>	<b>(32) FECHA</b>	<b>(33) PAIS</b>
P 27 37 984.6	23 de Agosto de 1977	República Federal Alemana
<b>(47) FECHA DE PUBLICIDAD</b>	<b>(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL</b>	<b>(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA</b>
	CO9D	
<b>(64) TITULO DE LA INVENCION</b>		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE RESINAS DE LACAS AL FUEGO		
<b>(71) SOLICITANTE (S)</b>		
CHEMIE LINZ AKTIENGESELLSCHAFT		
<b>DOMICILIO DEL SOLICITANTE</b>		
St. Peter-Strasse 25, A-4021-Linz, Austria		
<b>(72) INVENTOR (ES)</b>		
Dipl. Ing. Dr. Gerhard Stern, Dipl. Ing. Dr. Wilhelm Dobramysl		
<b>(73) TITULAR (ES)</b>		
<b>(74) REPRESENTANTE</b>		
Gomez-Acebo		

Los productos de reacción de amino-s-triazinas, tales como por ejemplo la melamina o también las alquil- y arilguanaminas, con aldehidos de cadena larga, tales como n-butanal ó i-butanal, tal y como se obtienen según la patente US 3.806.508, al ser empleados como componentes de lacas al fuego a base de resinas alquídicas, dan a estos sistemas de lacas unas valiosas propiedades, tales como, por ejemplo, buena estabilidad al almacenamiento, alta reactividad y baja temperatura de cohuración. Sin embargo se ha considerado hasta ahora desventajoso el que estas resinas de lacas constituidas de componentes de melamina y alquido, a las temperaturas que son necesarias para la cohuración o que se encuentran ligeramente por encima, muestren una tendencia a descolorear o bien a amarillear, por lo que con estas lacas no se pueden lograr tonalidades de color claro que se mantengan blanco puro o de color exacto. Hasta ahora se desconocen medidas eficaces para evitar este defecto en la calidad.

Sorprendentemente se ha podido descubrir que este indeseado efecto amarilleador se puede evitar, sin por ello perjudicar las buenas propiedades arriba mencionadas, si las tris- ó bisalcoxi-alquil-amino-s-triazinas se someten a un tratamiento térmico ulterior antes de ser elaboradas con el componente alquídico, acrílico o de resina epoxi a la resina de laca. Este tratamiento térmico ulterior de los derivados de triazina consiste en calentar bien el producto sólido, pulverizado o bien una suspensión en un disolvente adecuado, en caso dado bajo presión. Bajo circunstancias se puede efectuar el calentamiento de la sustancia sólida en una corriente de gas inerte o en vacío.

El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de resinas de lacas al fuego, estables al almacenamiento, libres de amarilleamiento, con alta reactividad, buena solubilidad en disolventes orgánicos y baja viscosidad

de las soluciones, a base de resina alquídica, acrílica o epoxi, bajo adición de bis- o trisalcoxialquilamino-s-triazinas, caracterizado porque se emplean bis- o tris-alcoxialquilamino-s-triazinas que se obtienen de derivados de triazina de fórmula general



donde X significa un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, un grupo fenilo o el grupo  $\text{-NH-CH(B)-OA}$ , así como A y B, en cada caso significan un resto alquilo, en caso dado ramificado, con un máximo de 6 átomos de carbono, que se han obtenido por un calentamiento de 3 a 300 minutos a una temperatura de 100 - 200°C bajo pérdida de como mínimo un 3% y como máximo de un 25 % en peso, preferentemente de un 5 - 15% referido al producto empleado en seco.

10

En el proceso de calentamiento según la presente invención se disocian cantidades apreciables de productos volátiles, tales como, por ejemplo, alcohol y algo de aldehído. Referido a la parte en cuerpos sólidos la proporción volátil disociada deberá encontrarse entre un 3 y 25 %, preferentemente entre un 5 y 15 %. La disociación de una cantidad mínima determinada en partes volátiles es esencial para el éxito, el sobrepasar el límite superior por el contrario puede también repercutir en forma desventajosa en el comportamiento al amarilleamiento. Las condiciones óptimas para el tratamiento térmico ulterior según la presente invención dependen de la clase de los sustituyentes alquilo y alcoxi en la amino-s-triazina y se pueden determinar fácilmente mediante ensayos orientativos.

15

20

Los derivados de aminotriazina de fórmula I, que se obtienen en forma en si conocida (véase patente US 3 806 508) se pue-

25

den aislar antes del tratamiento térmico como sólidos por cristalización o evaporación de la mezcla de reacción. El tratamiento ulterior térmico puede integrarse sin embargo también sin aislamiento de los productos al proceso de su preparación. Así, por ejemplo, el producto

5 sólido se puede calentar en un disolvente, preferentemente en un disolvente de lacas usual, tal como, por ejemplo,  $C_1$ - $C_4$ -alcoholes,  $C_3$ - $C_6$ -alcanolacetatos, bencenos alquilados. Si el disolvente empleado hierve por debajo de la temperatura de tratamiento deseada, entonces el tratamiento se efectúa a presión más elevada. Por ejemplo se puede

10 emplear una presión de 1 - 10 bar. Pero también se puede, hacia finales de la reacción, agregar el disolvente, separar por destilación las partes volátiles en exceso de la mezcla de reacción así como el agua formada, y tratar entonces ulteriormente mediante elevación de la temperatura, en caso dado bajo presión. Asimismo es posible tratar

15 térmicamente los productos sólidos ulteriormente por debajo o por encima de su punto de fusión, pero sin embargo dentro del margen de temperaturas según la presente invención, bajo circunstancias empleando un gas inerte o vacío.

Los productos obtenidos según la presente invención

20 dan, junto con los formadores de película, tales como resinas alquídicas, acrílicas o de epoxi unas lacas libres de amarilleamiento, estables al almacenamiento, altamente reactivas y cochurables a baja temperatura de alta calidad que, opcionalmente, se pueden emplear

25 bien disueltas en los disolventes de lacas usuales o bien en sistemas de lacas libres de disolventes, por ejemplo, como lacas al fuego pulverulentas. Los sistemas de lacas obtenibles con los derivados de triazina según la presente invención, como componente de laca, con una resina alquídica, acrílica o epoxi se caracterizan, por ejemplo, en

30 comparación con las resinas de alcoximelaminaldehído hasta ahora usuales, por una mejor estabilidad al almacenamiento, viscosidad más baja

de las soluciones con igual contenido en sólidos y mejores propiedades de laca. Las tris- o bien bisalcoxialquil-amino-s-triazinas empleadas para el tratamiento ulterior según la presente invención, de fórmula I, que se han obtenido según la patente US 3.806.508, se obtuvieron en detalle bajo las condiciones de reacción mencionadas:

5 La N,N',N''-tris(metoxi-i-butil)-melamina de 1 mol de melamina, 12,5 moles de isobutiroaldehído, 22,5 moles de metanol y 3,0 g de ácido p-toluenosulfónico como catalizador e hirviendo durante dos horas bajo reflujo.

10 La N,N',N''-tris-(i-butoxi-i-butil)-melamina de 1 mol de melamina, 12,5 moles de isobutiroaldehído, 20 moles de isobutanol y 3,0 g de ácido p-toluenosulfónico hirviendo durante dos horas bajo reflujo.

15 La N,N',N''-tris-(n-butoxi-i-butil)-melamina de 1 mol de melamina, 12,5 moles de isobutiroaldehído, 22,5 moles de n-butanol con 3,0 g de ácido p-toluenosulfónico como catalizador hirviendo durante 3 horas bajo reflujo.

20 La N,N',N''-tris-(metoxi-n-butil)-melamina de 1 mol de melamina, 8 moles de n-butiroaldehído, 20 moles de metanol y 3,0 g de ácido p-toluenosulfónico como catalizador hirviendo durante 2 horas bajo reflujo.

La N,N',N''-tris-(i-butoxi-n-butil)-melamina de 1 mol de melamina, 12,5 moles de n-butiroaldehído, 20 moles de i-butanol, 3,0 g de ácido p-toluenosulfónico como catalizador hirviendo durante 2 horas bajo reflujo.

25 La N,N',N''-tris-(isobutoxi-n-propil)-melamina de 1 mol de melamina, 9 moles de n-propionaldehído, 18 moles de i-butanol y 3,0 g de ácido p-toluenosulfónico como catalizador hirviendo durante 2 horas bajo reflujo.

30 La N,N',N''-tris-(n-butoxi-n-butil)-melamina de 1 mol de melamina, 12,5 moles de n-butiroaldehído, 20 moles de n-butanol y 3,0 g de ácido

p-toluenosulfónico como catalizador hirviendo durante 2 horas bajo reflujo.

La N,N',N''-tris-(metoxi-n-propil)-melamina de 1 mol de melamina, 6 moles de n-propionaldehído, 18 moles de metanol, 2,5 g de ácido p-toluenosulfónico como catalizador hirviendo durante dos horas a 65° bajo reflujo.

La n,N',N''-tris-(i-butoxi-etil)-melamina de 1 mol de melamina, 9 moles de acetaldehído, 18 moles de i-butanol y 3,0 g de ácido p-toluenosulfónico como catalizador hirviendo durante 4 horas a 51 - 62°C.

La N,N'-bis-(metoxi-i-butil)-benzoguanamina de 1 mol de benzoguanamina, 4 moles de i-butiroldehído, 18 moles de metanol y 2,5 g de ácido p-toluenosulfónico como catalizador hirviendo durante 1 hora a 65°C.

La N,N'-bis-(metoxi-i-butil)-acetoguanamina de 1 mol de acetoguanamina, 8 moles de i-butiroldehído, 18 moles de metanol y 2,5 g de ácido p-toluenosulfónico como catalizador hirviendo durante 2 horas a 64°C.

Los ejemplos a continuación explican con más detalle el procedimiento de la presente invención.

#### Ejemplo 1

Tratamiento térmico ulterior en estado sólido

N,N',N''-tris-(metoxi-i-butil)-melamina se somete, después de secar a 50°C en vacío, a un tratamiento térmico ulterior a una temperatura de 140°C y una presión de 1 bar durante un total de 125 minutos. Después de 45 minutos se aprecia una pérdida de peso de un 3,6 %, después de 80 minutos de un 4,5 % y finalmente después de 125 minutos de un 6,2 %, referido al producto en bruto empleado. En cada una de estas etapas se tomaron muestras y se emplearon para la preparación de resinas de laca.

Una solución n-butanólica al 50 % de estas tres sus-

tancias se mezcla con una resina alquídica comercial, conteniendo un  
 30 % de aceite de ricino, con un índice de acidez de 20 - 30 de mane-  
 ra que la proporción en sólidos asciende a 30 partes en peso de deri-  
 vado de triazina : 70 partes en peso de resina alquídica. Un gramo de  
 5 esta laca se aplica sobre una placa vitrificada blanca de 20 cm<sup>2</sup> y  
 se cochura durante 30 minutos a 125°C. Como valor ciego se prepara  
 una muestra empleando una resina de melaminformaldehído altamente  
 reactiva, comercial (solución al 55 % en peso en butanol) (Compara-  
 ción 1). La diferenciación de color entre la comparación 1 y la mues-  
 10 tra se efectuó visualmente evaluandose el mismo aspecto de la muestra  
 y de la comparación 1 con la nota 1 y en caso de ser la muestra mejor  
 con la nota 0. La comparación 2 fuertemente amarilleada preparada con  
 el derivado de triazina no tratado ulteriormente en forma térmica se  
 evaluó por el contrario con la nota 5.

15 En las 3 muestras obtenidas con los tiempos de calen-  
 tamiento arriba indicadas se apreciaron las siguientes evaluaciones:

T a b l a 1

Nº	% de disminución de peso	Duración del calenta- miento a 140°C	Nota
20 1	3,6	45 min.	2
2	4,5	80 min.	1
3	6,2	125 min.	0

Ejemplo 2

Tratamiento térmico ulterior en estado fundido

25 Las sustancias mencionadas en la siguiente Tabla 2  
 se preparan como anteriormente indicado y después de cristalizar y  
 secar a 50°C en vacío se obtienen en forma sólida. Además, en algunos  
 casos se prepara la sustancia sólida directamente por evaporación de

la solución de reacción. Una parte de estos polvos se calientan en cada caso durante 10 minutos a unos 160°C obteniéndose unas fusiones claras. Mas muestras así obtenidas se disuelven en n-butanol, formándose soluciones al 60 %. De estas se preparan resinas de laca como en el ejemplo 1 y se comprueban; se cocheró, sin embargo, durante 60 minutos a 100°C. Los resultados de la evaluación efectuada como en el ejemplo 1 se han resumido en la siguiente Tabla 2.

T a b l a 2

10	Compuesto de partida para el tratamiento ulterior	Evaluación	
		Cristalizada	Evaporada
	N,N',N''-tris-(metoxi-i-butil)-melamina	0	1
	N,N',N''-tris-(i-butoxi-i-butil)-melamina	1	2
15	N,N',N''-tris-(n-butoxi-i-butil)-melamina	-	2
	N,N',N''-tris-(metoxi-n-butil)-melamina	1	-
20	N,N',N''-tris-(i-butoxi-n-butil)-melamina	1	-
	N,N',N''-tris-(n-butoxi-n-butil)-melamina	1	1
	N,N',N''-tris-(isobutoxi-n-propil)-melamina	1	-
25	N,N',N''-tris-(metoxi-n-propil)-melamina	1	-
	N,N',N''-tris-(i-butoxi-etil)-melamina	1	-
30	N,N'-bis-(metoxi-i-butil)-benzguanamina	2	-
	N,N'-bis-(metoxi-i-butil)-acetoguanamina	0	1

Ejemplo 3

N,N',N''-tris-(metoxi-isobutil)-melamina sólida, seca-  
da, se introduce en un recipiente previamente calentado a 180°C, pre-  
sentandose inmediatamente el proceso de fusión. Después se deja duran-  
te 3, 4 y 5 minutos a esta temperatura apreciándose una pérdida en  
peso de un 4,7, 7,5 y 9 % en peso, referido al peso del producto  
inicialmente empleado. Las muestras tomadas en cada caso después de  
los periodos de tiempo arriba señalados se evalúan según el ensayo  
comparativo como descrito en el ejemplo 1 con las notas 1,1 y 0.

Ejemplo 4

Tratamiento térmico ulterior en estado disuelto

Un preparado de reacción de N,N',N''-tris-(metoxi-i-  
butil)-melamina preparado bajo las condiciones anteriormente indicadas  
se evapora a la mitad, se agregan 250 g de n-butanol y después se se-  
paran por destilación el isobutiroaldehído residual, el metanol y el  
agua de reacción y tanto butanol hasta alcanzar la concentración de-  
seada (preferentemente un 50 - 80 %). Se aumenta entonces la tempera-  
tura a 150°C y se mantiene durante 3 horas. La presión en el recipien-  
te de reacción se eleva a 6 - 7 bar, la pérdida de peso asciende a un  
7 %, referido a la sustancia seca, después se enfría. Se obtiene una  
solución clara de viscosidad relativamente baja. Por ejemplo, los  
tiempos de salida de una solución al 70 % así obtenida, determinado  
con la copa DIN 4 según DIN 53211, asciende a 48 segundos.  
Esta solución se comprobó según las indicaciones del ejemplo 2 y dió  
la nota 0.

Ejemplo 5

De un preparado para la obtención de N,N',N''-tris-(me-  
toxi-n-butil)-melamina se extrajo por cristalización, filtración y

secado a 50°C en vacío N,N',N''-tris-(metoxi-n-butil)-melamina sólida. Después se calentaron 40 g con 60 g de n-butanol durante 2 horas bajo reflujo, formándose una solución cincolora clara.

5 El ensayo se amarilleamiento según el ejemplo 1 dió la nota 1.

#### Ejemplo 6

10 Análogo al ejemplo 5 se obtiene N,N',N''-tris-(i-butoxi-i-butil)-melamina sólida. 40 g de ésta se calientan con 60 g de xileno durante 30 minutos bajo reflujo, formándose una solución incolora clara. El ensayo de amarilleamiento según el ejemplo 1 dió la nota 0.

#### Ejemplo 7

15 Una resina acrílica reticulada en forma desconocida, usual en el mercado (índice de acidez 8 - 12), presente en solución al 50 % en butanol-xileno, se mezcla con la N,N',N''-tris-(metoxi-i-butil)-melamina termicamente tratada ulteriormente según el ejemplo 4, en proporción 8:2 y la superficie de laca de ensayo preparada con ella se cochura a 125°C durante 30 minutos.

20 Se obtienen recubrimientos incoloros de alto brillo con la nota de amarilleamiento 0.

#### Ejemplo 8

25 Una resina epoxi de bajo peso molecular, usual en el mercado, presente como solución al 50 % en peso en butanol, se mezcla con la N,N',N''-tris-(metoxi-i-butil)-melamina termicamente tratada ulteriormente según el ejemplo 4, en proporción 8:2 y la superficie de laca de ensayo preparada con ella se cochura a 100°C durante 60 minutos. Se obtienen revestimientos muy duros y sin embargo elásticos.

Ejemplo 9

Preparación de una laca al fuego

Se emplean los siguientes componentes:

5 1. N,N',N''-tris-(metoxi-i-butil)-melamina tratada según la presente  
invención en forma de una solución n-butanólica preparada según  
el ejemplo 4

Residuo seco 55 % (1 hora, 90°, 1 g/100 cm<sup>2</sup>)

Residuo de cochuración 50 % (1 hora, 125°C, 1:1 con butanol,  
de ello 4 g/100 cm<sup>2</sup>)

10 Índice de color (DIN 53403) < 1

Índice de acidez < 2

Tiempo de salida en la copa DIN 4 según DIN 53211: 21 segundos

15 2. Como resina alquídica se emplea una resina alquídica usual en el  
mercado, conteniendo un 30 % de aceite de ricino (índice de acidez  
20 - 30), que por el fabricante se recomienda para lacas de cochu-  
ración a partir de 80°C y se emplea como solución al 60 % en buta-  
nol-xileno.

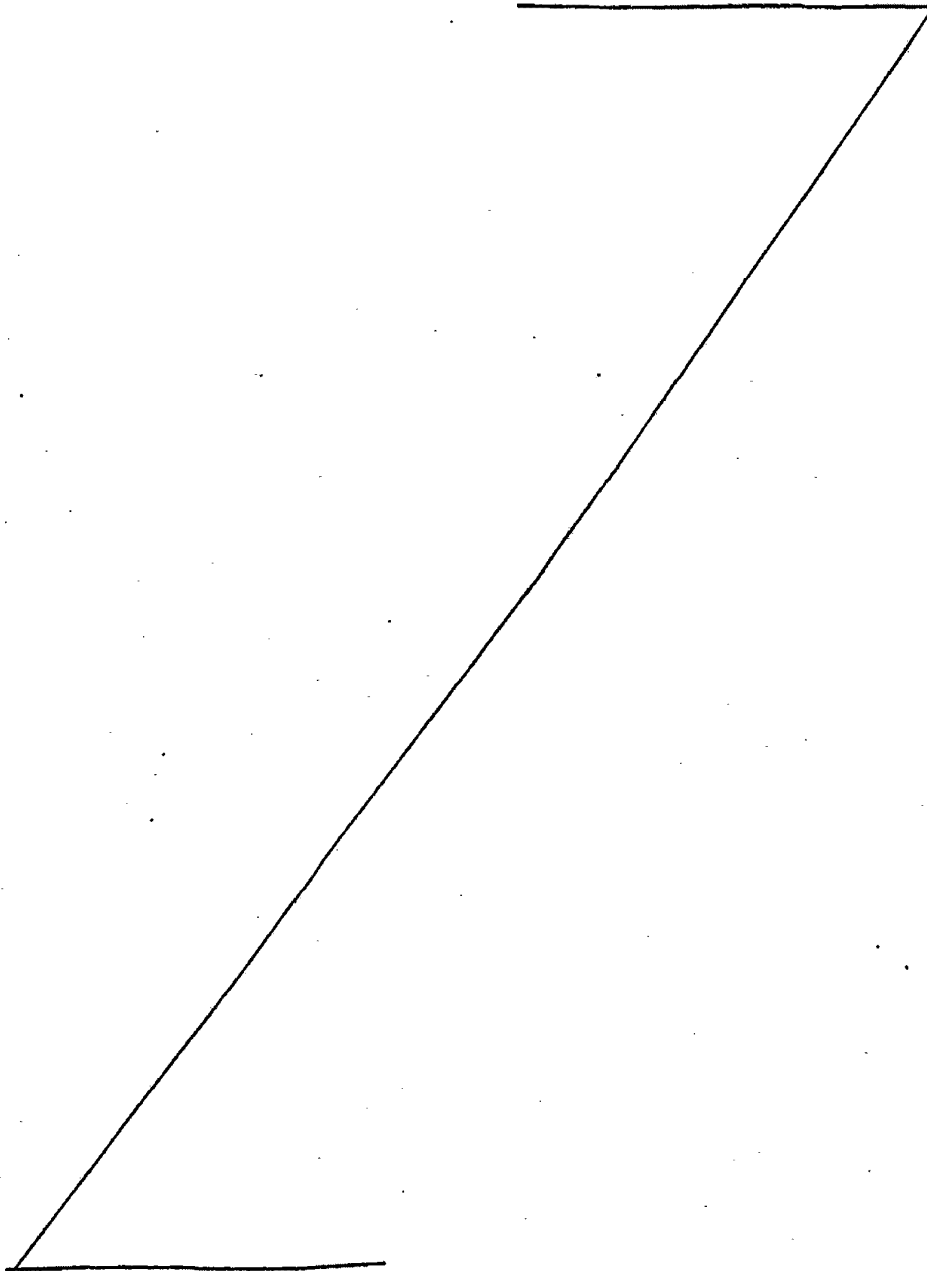
3. Como pigmento blanco se emplea un pigmento de dióxido de titanio  
(tipo Rutilo)

20 8 partes en peso de la N,N',N''-tris-(metoxi-i-butil)-  
melamina tratada, caracterizada como componente 1, se elaboran con  
32 partes en peso de la resina alquídica y 25 partes en peso del pig-  
mento de dióxido de titanio en una solución al 60 % en peso en buta-  
nol-xileno. Después se aplica la laca sobre una chapa de acero de 0,8  
25 mm de grosor y se cochura a 120°C durante 15 minutos. El espesor de  
la película seca asciende a 40 μm.

30 La película de laca obtenida de esta manera presenta  
una dureza al péndulo según DIN 53157 de 102 seg, una profundización  
según DIN 53136 de 8 mm, un brillo según ASTM-D 523-72 de p4 y una  
buena resistencia a los aromatos (xileno). No se puede apreciar nin-

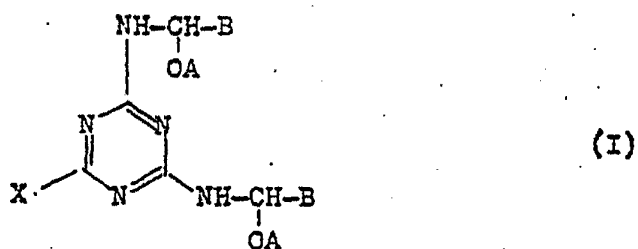
gún amarilleamiento.

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



Reivindicaciones

1. Procedimiento para la obtención de resinas de lacas al fuego, estables al almacenamiento, libres de amarilleamiento, con alta reactividad, buena solubilidad en disolventes orgánicos y baja viscosidad de las soluciones, a base de resina alquídica, acrílica o epoxi, bajo adición de bis- ó trisalcoxialquilamino-s-triazinas, caracterizado porque se emplean bis- o trisalcoxialquilamino-s-triazinas que se han obtenido de derivados de triazina de fórmula general



donde X significa un grupo alquilo con 1 - 4 átomos de carbono, un grupo fenilo o el grupo -NH-CH-B, así como A y B, en cada caso significan un resto alquilo, en caso dado ramificado, con un máximo de 6 átomos de carbono, que se ha obtenido por un calentamiento de 3 a 300 minutos de duración a una temperatura de 100 - 200°C bajo una pérdida de peso de como mínimo un 3% y como máximo de un 25 %, referido al producto empleado en seco.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea un producto calentado hasta una pérdida en peso de un 5 hasta 15 %.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el calentamiento de los derivados de triazina

de fórmula I se efectua en un disolvente.

5 4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se emplea un disolvente cuyo punto de ebullición se encuentra por debajo de la temperatura de tratamiento y el tratamiento se efectua bajo presión más elevada.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 3 y 4, caracterizado porque el tratamiento térmico se realiza con la solución de reacción en bruto que se obtiene en la preparación del derivado de triazina de fórmula I, sin aislamiento del mismo.

10 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el calentamiento de los derivados de triazina de fórmula I se efectúa a la temperatura de 100 - 200°C en estado sólido o fundido.

15 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el tratamiento se efectúa en una atmósfera de gas inerte o en vacío.

8. Procedimiento para la obtención de resinas de lacas al fuego, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

23 AGO. 1978

CHEMIE LINZ AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ ACEBO Y PONS  
Firmado: Alejandro Calvo