

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 554 234**

51 Int. Cl.:

C07D 251/64 (2006.01)

C07D 251/70 (2006.01)

C08G 12/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.11.2010 E 10794909 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.10.2015 EP 2504320**

54 Título: **Compuestos de Mannich a base de melamina y un proceso para obtener los mismos**

30 Prioridad:

23.11.2009 EP 09176756

16.12.2009 EP 09179461

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

17.12.2015

73 Titular/es:

**BOREALIS AGROLINZ MELAMINE GMBH
(100.0%)
St.-Peter-Strasse 25
4021 Linz, AT**

72 Inventor/es:

**DICKE, RENÉ;
HAHN, CHRISTOPH;
BURGER, MARTIN;
ENDESFELDER, ANDREAS;
ROT, KATARINA;
SCHWARZINGER, CLEMENS;
BRETTERBAUER, KLAUS;
TRISCHLER, HEINRICH y
SCHMIDT, HARALD**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 554 234 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Compuestos de Mannich a base de melamina y un proceso para obtener los mismos

- 5 La presente invención se refiere a compuestos de Mannich a base de melamina de acuerdo con la reivindicación 1, un proceso para obtener los mismos de acuerdo con la reivindicación 8, productos de precondensación de acuerdo con la reivindicación 12 y sus usos de acuerdo con la reivindicación 14 y 15.
- 10 Los monómeros basados en melaminas y fenoles son componentes básicos interesantes para la síntesis de resinas (Ullmans encyclopedia of Industrial Chemistry, 2005, 6ª ed.).
- 15 Las resinas a base de melamina normalmente se obtienen a partir de la polimerización de melaminas y aldehídos, en particular formaldehído. El grado de polimerización puede ajustarse por las condiciones de reacción aplicadas, tal como la temperatura, el valor del pH, los catalizadores o las cargas. Los precondensados de melamina pueden eterificarse y usarse como resinas de revestimiento de superficies. Las resinas de melamina-formaldehído pueden mezclarse con resinas alquídicas, acrilatos y resinas epóxido. En presencia de poliésteres saturados, se curan a temperatura ambiente. Las resinas de melamina pueden aplicarse ampliamente en particular para la producción de laminados, material eléctricamente aislante, adhesivos para papel o la industria maderera y otros.
- 20 Las resinas a base de fenol pueden obtenerse por la condensación de fenoles y formaldehídos. Pueden distinguirse dos tipos: novolak y resol. Novolak se sintetiza en un medio de reacción ácido con una deficiencia estequiométrica de formaldehído. Los productos no endurecidos se reticular en presencia de endurecedores. Por otro lado, Resol se obtiene en un medio alcalino o básico con un exceso de formaldehído. Novolak y resol tienen una buena estabilidad, rigidez, resistencia a fisuras por tensión y dureza. Se usan principalmente como adhesivos para madera y fibras de
- 25 madera, para material aislante, papel duro o como aglutinantes. Un inconveniente de las resinas a base de fenol es su color amarillento a parduzco y su inestabilidad en presencia de ácidos y bases fuertes.
- 30 Se han realizado diferentes intentos de combinar las propiedades de las resinas a base de melamina y fenol. Como un procedimiento, se ensayaron diferentes condiciones de reacción para una condensación combinada de fenol, melamina y formaldehído (Braun y Ritzert, *Angewandte Makromol. Chemie*, 1984, 125: 9-26). Mediante la variación del valor del pH y la relación molar, los autores fueron capaces de mostrar que ni en condiciones ácidas ni en condiciones básicas se produjo una co-condensación de melamina, fenol y formaldehído. Esto se debe a los diferentes mecanismos de reacción dependientes del pH: la reactividad del fenol hacia el formaldehído es superior en el medio básico, mientras que la reactividad de la melamina es superior en el medio de reacción ácido. Cualquier
- 35 producto obtenido por una reacción simultánea de fenol, melamina y formaldehído ha de interpretarse como redes interpenetrantes de resinas de fenol y resinas de melamina (Braun y Ritzert, *Angewandte Makromol. Chemie*, 1984, 125: 27-36).
- 40 La reacción de Mannich [Mannich C, 1917, *Arch Pharm.* 255, 261-276] se conoce bien. La reacción de Mannich comprende la condensación de un aldehído, preferiblemente formaldehído, con amoníaco, una amina primaria o secundaria en formación de un ión de iminio que experimenta una reacción con un compuesto carbonilo que forma enol como un aldehído o una cetona. El mecanismo de reacción es similar a una condensación de aldol por lo que el enol ataca un doble enlace C=N en lugar de un enlace carbonilo.
- 45 Bujnowski y col. (Akrivoc, 2008, 106-114) describen una reacción de Mannich de fenol, formaldehído y hexahidro-1,3,5-triazina. La reactividad de esta hexahidrotiazina es cercana a la de una amina alifática, de manera que reacciona en una reacción de tipo Mannich.
- 50 Se han usado estructuras de aminotriazina que son similares a las melaminas para la síntesis de compuestos que comprenden un derivado fenol y una triazina (documento WO 03/032903). Sin embargo, se ha usado cloruro cianúrico como material de partida para sintetizar las estructuras de aminotriazina.
- Se han hecho varios intentos en el pasado de usar melamina en una reacción de Mannich.
- 55 Por ejemplo, Rima y col. (*J. of Food Composition and Analysis*, 2009, 22:689-693) sugieren una reacción de melamina con uranina en solución de formaldehído de manera tipo Mannich. De forma interesante, el producto de Mannich especulado se forma sin la adición de ningún ácido.
- 60 Maciejewski y col. (*Polymer Bulletin*, 2002, 48: 251-259) postulan la formación de una mezcla de hidroxifenilmetilmelaminas basándose en la reacción de Mannich de melamina metilada y un exceso de fenol en presencia de cantidades estequiométricas de ácido clorhídrico. Se sugiere que el producto obtenido comprende cinco unidades de fenol por una molécula de melamina.
- 65 Braun y col. (*Angewandte Makromol. Chemie*, 108: 141-159) desvelan una reacción de condensación entre un fenol, melamina y formaldehído. Los productos de reacción típicos comprenden grupos amino primario o tres átomos de hidrógeno en cada uno de los grupos amino del anillo de melamina.

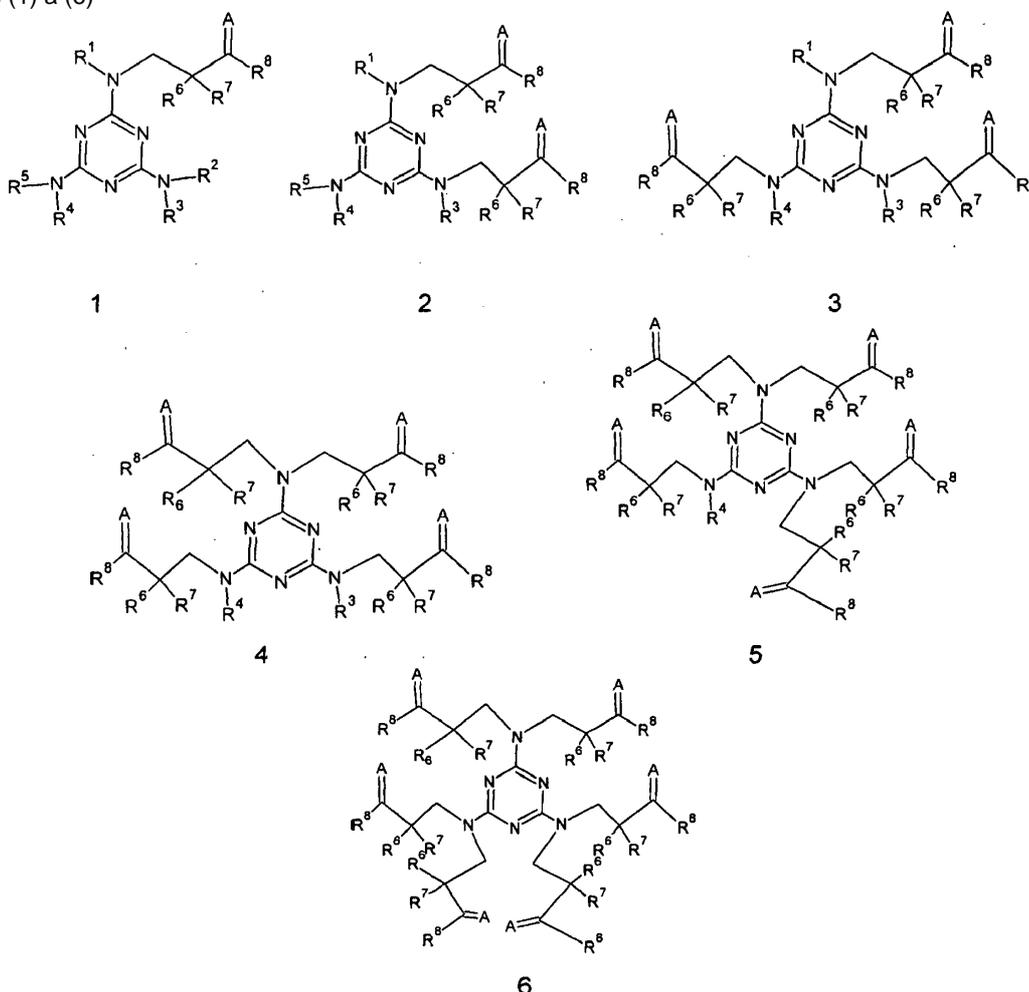
El documento WO 2009/028891 A2 se refiere a derivados de triazina específicos que son útiles para el tratamiento de síndromes metabólicos, diabetes o cáncer. Uno de los derivados descritos comprende un grupo amino primario en el anillo de triazina.

5 El documento EP 1 479 397 A1 describe diferentes derivados de triazina que tienen una actividad inhibidora del canal de potasio. Un derivado desvelado no tiene ningún grupo metileno entre el grupo amino del anillo de melamina y el fenol.

10 A pesar de que las referencias anteriores sugieren la posibilidad de aplicar melamina en una reacción de tipo Mannich, hasta ahora no se ha realizado ningún estudio adicional para el uso en particular de melaminas sustituidas como eductos en una reacción de tipo Mannich y el uso adicional de los productos obtenidos para obtener precondensados.

15 Por lo tanto, es un objeto de la invención proporcionar compuestos que puedan usarse para la síntesis de un producto polimérico que combine las propiedades de las resinas de melamina-formaldehído conocidas y otras resinas que contengan formaldehído, en particular resinas de fenol-formaldehído, por lo que sus propiedades son fácilmente ajustables.

20 Es concebible que los compuestos de Mannich a base de melamina podrían tener al menos una de las fórmulas generales (1) a (6)



en las que

- 25
- A es O, N o S
 - los restos R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ se seleccionan entre un grupo que comprende H, alquilo C₁-C₅₀ sustituido y no sustituido, alqueno C₂-C₅₀ sustituido y no sustituido, alquino C₂-C₅₀ sustituido y no sustituido, cicloalquilo C₃-C₁₀ sustituido y no sustituido, cicloalqueno C₅-C₇ sustituido y no sustituido, que en cada caso puede interrumpirse por uno o más átomos de oxígeno, átomos de azufre, átomos de nitrógeno sustituidos o monosustituidos, dobles enlaces, grupos siloxano y/o por uno o más grupos del tipo -C(O)O-, -OC(O)-, -C(O)-, -NHC(O)O-, -OC(O)NH-y/o -OC(O)O-
 - los restos R⁶ y R⁷ se seleccionan entre un grupo que comprende H, carboxilo, éster carboxílico, amida
- 30

carboxílica, halogenuro carbolíxico, halógeno, carbamato, mercapto sustituido o no sustituido, hidroxí sustituido o no sustituido, amino sustituido o no sustituido, carbonilo sustituido o no sustituido, alquilo C₁-C₅₀ sustituido y no sustituido, alqueno C₁-C₅₀ sustituido y no sustituido, alquínulo C₁-C₅₀ sustituido y no sustituido, por lo que cada cadena alquilo, alqueno y alquínulo, puede interrumpirse por uno o más átomos de oxígeno, átomos de azufre, átomos de nitrógeno sustituidos o monosustituidos, dobles enlaces, grupos siloxano y/o por uno o más grupos del tipo -C(O)O-, -OC(O)-, -C(O)-, -NHC(O)O-, -OC(O)NH- y/o -OC(O)O-, y

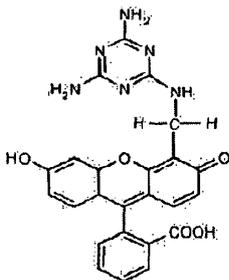
- el resto R⁸ se selecciona entre un grupo que comprende H, hidroxí sustituido o no sustituido, amino sustituido o no sustituido, halógeno, arilo sustituido y no sustituido, heteroarilo sustituido o no sustituido, carbonilo sustituido o no sustituido, alquilo C₁-C₅₀ sustituido y no sustituido, alqueno C₁-C₅₀ sustituido y no sustituido, alquínulo C₁-C₅₀ sustituido y no sustituido, por lo que cada cadena alquilo, alqueno y alquínulo, puede interrumpirse por uno o más átomos de oxígeno, átomos de azufre, átomos de nitrógeno sustituidos o monosustituidos, dobles enlaces, grupos siloxano y/o por uno o más grupos del tipo -C(O)O-, -OC(O)-, -C(O)-, -NHC(O)O-, -OC(O)NH- y/o -OC(O)O-,

15 y mezclas de los mismos.

También es concebible que los restos R⁶ y R⁷ estén ambos conectados entre sí en una estructura cíclica. Ésta podría ser, por ejemplo, una estructura cetal cíclica o similar.

20 Además, es concebible que uno de los restos R⁶ o R⁷ y el resto R⁸ sean parte de una estructura cíclica y se conecten a través de esta estructura cíclica. En este caso, es imperativo que el otro resto respectivo R⁶ o R⁷ esté ausente. La estructura cíclica puede ser un cicloalquilo C₄-C₁₂ no sustituido o adicionalmente sustituido, un resto cicloalqueno C₄-C₁₂ o un sistema heterocíclico.

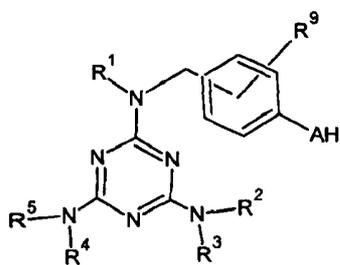
25 En un caso, uno de los restos R⁶ o R⁷ y el resto R⁸ son parte de una estructura cíclica, se entenderá que el siguiente compuesto



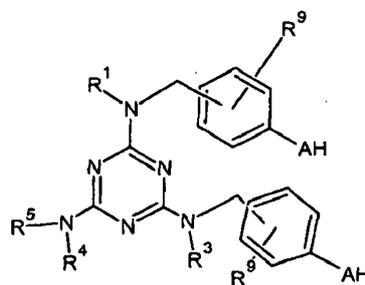
está exento del grupo anterior de compuestos de Mannich de la fórmula general (1) y por lo tanto no se reivindica.

30 El objeto de la presente invención se consiguió proporcionando compuestos de acuerdo con la reivindicación 1 y un proceso para obtener estos compuestos de acuerdo con la reivindicación 6.

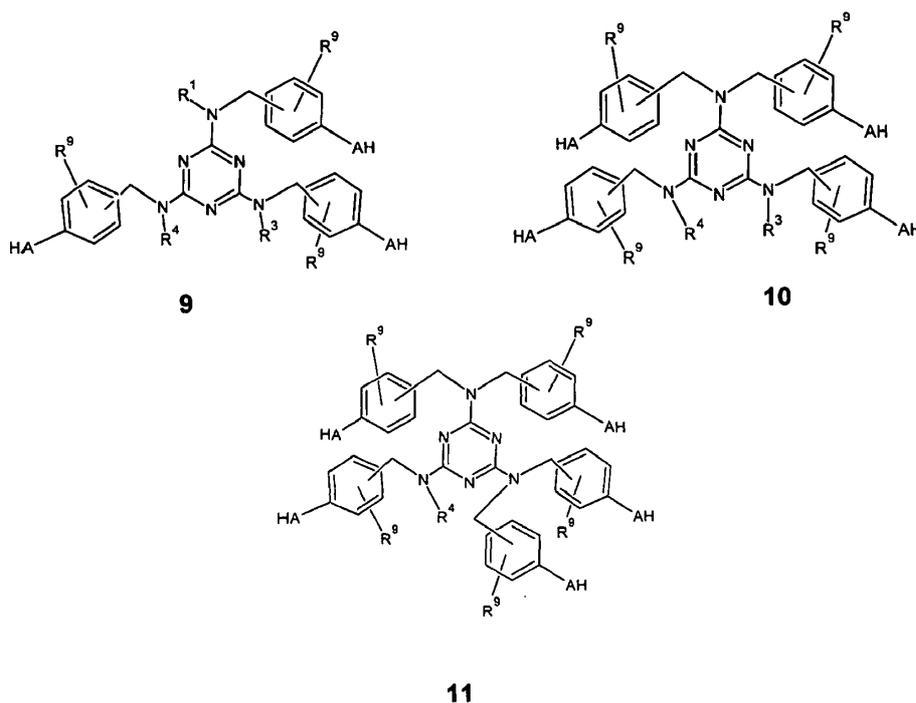
35 La estructura cíclica formada por R⁶ o R⁷ y R⁸ también puede ser de una estructura aromática, si A está presente en su forma AH tautomérica. Por consiguiente, los presentes compuestos que resuelven el objeto de la invención son de una de las siguientes fórmulas generales (7) a (11)



7

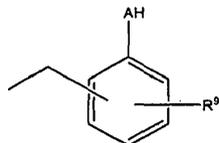


8



en las que

- 5 - A es O, N o S
- 10 - los restos R^1 , R^2 y R^5 se seleccionan entre un grupo que comprende H, alquilo C_1 - C_{50} no sustituido, alqueno C_2 - C_{50} sustituido y no sustituido, alquino C_2 - C_{50} sustituido y no sustituido, que en cada caso puede interrumpirse por uno o más átomos de oxígeno, átomos de azufre, átomos de nitrógeno sustituidos o monosustituidos, dobles enlaces, grupos siloxano y/o por uno o más grupos del tipo $-C(O)O-$, $-OC(O)-$, $-C(O)-$, $-NHC(O)O-$, $-OC(O)NH-$ y/o $-OC(O)O-$; cicloalquilo C_3 - C_{10} sustituido y no sustituido, cicloalqueno C_5 - C_7 sustituido y no sustituido, que en cada caso puede interrumpirse por uno o más átomos de oxígeno, átomos de azufre, átomos de nitrógeno sustituidos o monosustituidos, grupos siloxano y/o por uno o más grupos del tipo $-C(O)O-$, $-OC(O)-$, $-C(O)-$, $-NHC(O)O-$, $-OC(O)NH-$ y/o $-OC(O)O-$,
- 15 - los restos R^3 y R^4 se seleccionan entre un grupo que comprende alquilo C_1 - C_{50} no sustituido, alqueno C_2 - C_{50} sustituido y no sustituido, alquino C_2 - C_{50} sustituido y no sustituido, que en cada caso puede interrumpirse por uno o más átomos de oxígeno, átomos de azufre, átomos de nitrógeno sustituidos o monosustituidos, dobles enlaces, grupos siloxano y/o por uno o más grupos del tipo $-C(O)O-$, $-OC(O)-$, $-C(O)-$, $-NHC(O)O-$, $-OC(O)NH-$ y/o $-OC(O)O-$;
- 20 - el resto R^9 se selecciona entre un grupo que comprende H, hidroxilo sustituido o no sustituido, amino sustituido o no sustituido, halógeno, alquilo C_1 - C_{12} sustituido o no sustituido, cicloalquilo C_3 - C_7 sustituido y no sustituido, alqueno C_2 - C_{12} sustituido y no sustituido, arilo sustituido y no sustituido, por lo que el arilo sustituido puede unirse a través de al menos un puente metileno a la estructura aromática y puede ser en particular un grupo de la
- 25 fórmula

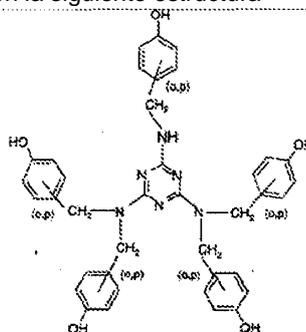


- 30 en la que R^9 tiene el significado de R^9 , heteroarilo sustituido o no sustituido, carbonilo sustituido o no sustituido, alquilo C_1 - C_{50} sustituido y no sustituido, alqueno C_1 - C_{50} sustituido y no sustituido, alquino C_1 - C_{50} sustituido y no sustituido, cicloalquilo C_3 - C_{10} sustituido y no sustituido, cicloalqueno C_5 - C_7 sustituido y no sustituido, por lo que cada cadena alquilo, alqueno y alquino, puede interrumpirse por uno o más átomos de oxígeno, átomos de azufre, átomos de nitrógeno sustituidos o monosustituidos, dobles enlaces, grupos siloxano y/o por uno o más grupos del tipo $-C(O)O-$, $-OC(O)-$, $-C(O)-$, $-NHC(O)O-$, $-OC(O)NH-$ y/o $-OC(O)O-$, y por lo que hasta cuatro restos R^9 , preferiblemente uno o dos restos R^9 están presentes en el anillo aromático,
- 35

y mezclas de los mismos.

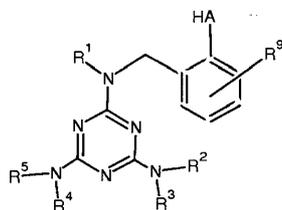
Cabe señalar que la estructura aromática $-C_6H_4R^9$ AH puede conectarse a través del grupo metileno al anillo de triazina en una de las fórmulas generales (6) a (12) en cualquiera de las tres posiciones posibles al grupo AH en el anillo arilo, por lo que se prefieren las posiciones *orto* y *para*, por ejemplo, los isómeros *orto* y *para*.

5 También se entenderá que el compuesto con la siguiente estructura

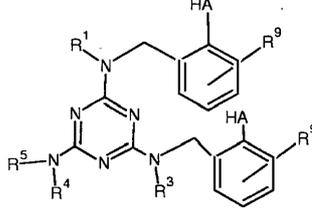


está exento del grupo de los compuestos de las fórmulas generales general (6)-(12) y por lo tanto no se reivindica.

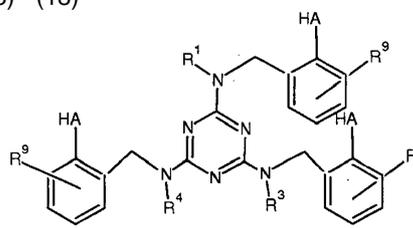
En particular, se prefieren los compuestos de una de las fórmulas (13) - (18)



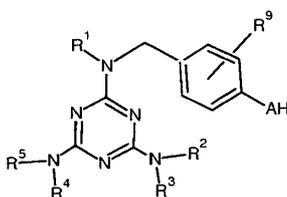
13



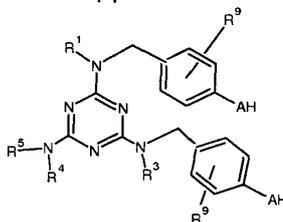
14



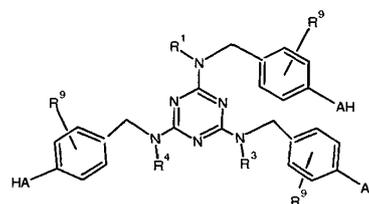
15



16



17



18

o sus mezclas.

15 Los restos R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 pueden seleccionarse entre un grupo que comprende alquilo C_1 - C_{12} no sustituido, cicloalquilo C_3 - C_7 sustituido y no sustituido y alquenilo C_2 - C_{12} sustituido y no sustituido. Preferiblemente, al menos uno de los restos R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 es metilo, etilo, isopropilo o butilo.

20 Los restos R^6 y R^7 se seleccionan ventajosamente entre un grupo que comprende -H, alquilo C_1 - C_{12} sustituido y no sustituido, en particular $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-CO_2H$, $-CO_2CH_3$, $-CO_2C_2H_5$, $-COCH_3$, $-COC_2H_5$.

El resto R^8 se selecciona preferiblemente entre un grupo que comprende -H, -OH, alquilo C_1 - C_{12} sustituido o no sustituido, en particular $-CH_3$, $-C_2H_5$, cicloalquilo C_3 - C_7 sustituido y no sustituido y alquenilo C_2 - C_{12} sustituido y no sustituido, arilo C_6 - C_{12} sustituido y no sustituido, en particular $-C_6H_5$.

25 El resto R^9 se selecciona preferiblemente entre un grupo que comprende -OH, $-OCH_3$, $-OC_2H_5$, $-NH_2$, $-CH_3$, $-C_2H_5$, arilo C_6 - C_{12} sustituido y no sustituido, en particular $-C_6H_5$, $-C_6H_4OH$, $-CH_2C_6H_5$, $-C(CH_3)_2C_6H_5$ o $-CH_2C_6H_4AH$, en particular $-CH_2-C_6H_4-OH$ como isómeros *orto* y/o *para*.

30 El término "sustituido" junto con alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquenilo se refiere a la sustitución de uno o más átomos, normalmente átomos de H, por uno o más de los siguientes sustituyentes: halógeno, hidroxilo, hidroxilo protegido, oxo, oxo protegido, cicloalquilo C_3 - C_7 , fenilo, naftilo, amino, amino protegido, amino primario, secundario o terciario, anillo heterocíclico, imidazolilo, indolilo, pirrolidinilo, alcoxi C_1 - C_{12} , acilo C_1 - C_{12} , aciloxi C_1 - C_{12} , nitro, carboxi, carbamoilo, carboxamida, N-(alquil C_1 - C_{12})carboxamida, N,N-Di(alquil C_1 - C_{12})carboxamida, ciano, metilsulfonilamino, tiol, alquiltio C_1 - C_{10} y alquilsulfonilo C_1 - C_{10} . Los grupos sustituidos pueden sustituirse una o dos veces con los mismos o diferentes sustituyentes.

5 Los ejemplos de los grupos alquilo sustituido anteriores comprenden 2-oxo-prop-1-ilo, 3-oxo-but-1-ilo, cianometilo, nitrometilo, clorometilo, hidroximetilo, tetrahidropiraniioximetilo, tritioximetilo, propioniloximetilo, aminometilo, carboximetilo, aliloxicarbonilmetilo, aliloxicarbonilaminometilo, metoximetilo, etoximetilo, t-butoximetilo, acetoximetilo, clorometilo, bromometilo, yodometilo, trifluorometilo, 6-hidroxihexilo, 2,4-dicloro(n-butilo), 2-aminopropilo, 1-cloroetilo, 2-cloroetilo, 1-bromoetilo, 2-bromoetilo, 1-fluoroetilo, 2-fluoroetilo, 1-yodoetilo, 2-yodoetilo, 1-cloropropilo, 2-cloropropilo, 3-cloropropilo, 1-bromopropilo, 2-bromopropilo, 3-bromopropilo, 1-fluoropropilo, 2-fluoropropilo, 3-fluoropropilo, 1-yodopropilo, 2-yodopropilo, 3-yodopropilo, 2-aminoetilo, 1-aminoetilo, N-benzoil-2-aminoetilo, N-acetil-2-aminoetilo, N-benzoil-1-aminoetilo, N-acetil-1-aminoetilo y similares.

10 Los ejemplos de los grupos alqueno sustituidos anteriores comprenden estirolo, 3-cloro-propen-1-ilo, 3-cloro-buten-1-ilo, 3-metoxi-propen-2-ilo, 3-fenil-buten-2-ilo, 1-ciano-buten-3-ilo y similares.

15 El término "sustituido" junto con mercapto, hidroxí y amino se refiere a la sustitución de al menos un átomo de H por uno, o en el caso de amino, hasta tres de uno de los sustituyentes que se han mencionado anteriormente, en particular alquilo C₁-C₁₂ sustituido y no sustituido, cicloalquilo C₃-C₇ sustituido y no sustituido y alqueno C₂-C₁₂ sustituido y no sustituido. Por lo tanto, el grupo mercapto e hidroxí puede estar presente como un grupo mercaptoéter o un grupo éter, respectivamente. Puede estar presente un grupo amino como una amina primaria, secundaria o terciaria.

20 El término "sustituido" junto con un grupo carbonilo se refiere a grupos -COR en los que R puede tener el significado de uno de los anteriores sustituyentes, en particular H, alquilo C₁-C₁₂ sustituido y no sustituido, cicloalquilo C₃-C₇ sustituido y no sustituido y alqueno C₂-C₁₂ sustituido y no sustituido.

25 El término "alquinilo", como se usa en este documento, se refiere a un resto de la fórmula R-C=C-, en particular a un alquinilo C₂-C₅₀". Los ejemplos de alquinilo C₂-C₅₀ comprende etinilo, propinilo, 2-butinilo, 2-pentinilo, 3-pentinilo, 2-hexinilo, 3-hexinilo, 4-hexinilo, 2-heptinilo, 3-heptinilo, 4-heptinilo, 5-heptinilo, octinilo, noninilo, decinilo, undecinilo, dodecinilo, así como di y triinas de cadenas alquilo lineales o ramificadas.

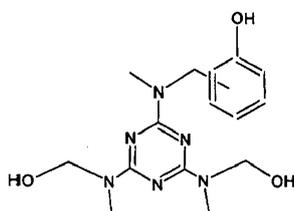
30 El término "alquilo C₁-C₁₂" se refiere a restos como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, s-butilo, t-butilo, amilo, t-amilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, y similares. Los grupos alquilo C₁-C₁₂ preferidos son metilo, etilo, isobutilo, s-butilo e isopropilo.

35 El término "oxo" se refiere a un átomo de carbono, que se conecta con un átomo de oxígeno a través de un doble enlace por lo que se forma un grupo ceto o un grupo aldehído. El término "oxo protegido" se refiere a un átomo de carbono, que está sustituido con dos grupos alcoxi o se conecta dos veces con un diol sustituido que forma un grupo cetal no cíclico o cíclico.

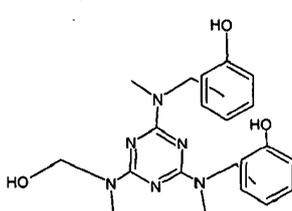
40 El término "alcoxi" se refiere a restos como metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi, t-butoxi y similares. Un grupo alcoxi preferido es metoxi.

El término "cicloalquilo C₃-C₇" comprende grupos como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo. El término "cicloalqueno C₅-C₇" se refiere a un anillo 1,2 o 3-ciclopentenilo, un anillo 1,2,3 o 4-ciclohexenilo o un anillo 1,2,3,4 o 5-cicloheptenilo.

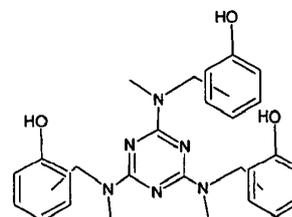
45 En una realización preferida de la presente invención, los compuestos tienen una de las siguientes estructuras:



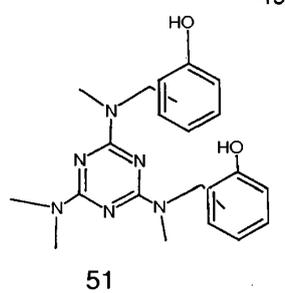
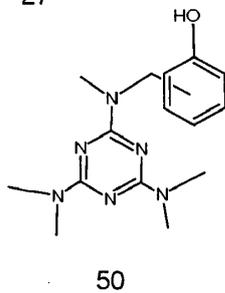
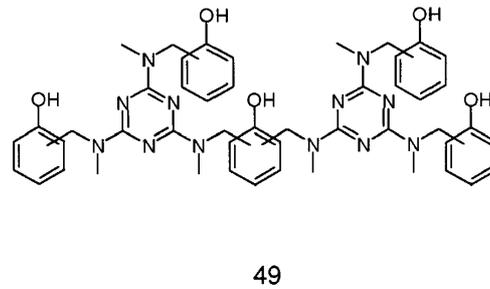
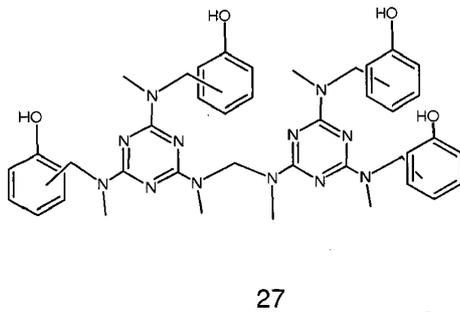
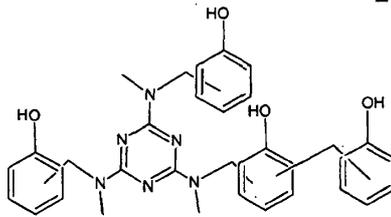
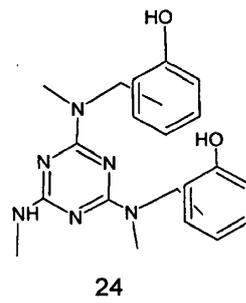
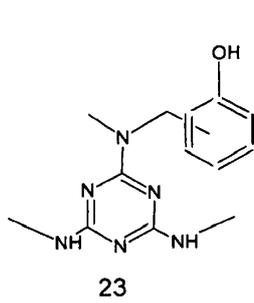
19



20

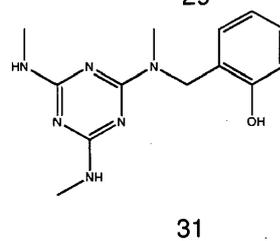
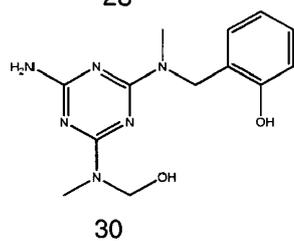
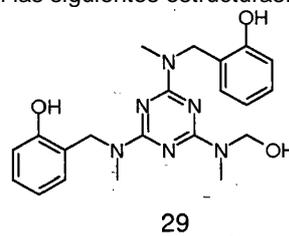
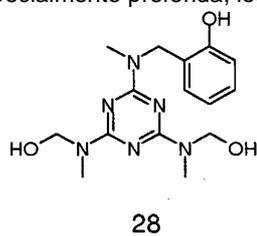


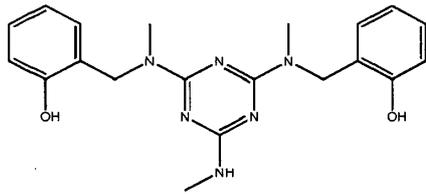
21



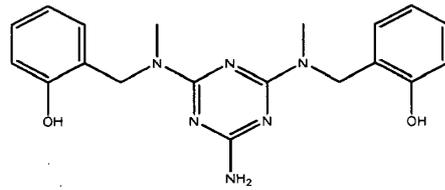
5

En una realización especialmente preferida, los compuestos tienen las siguientes estructuras:

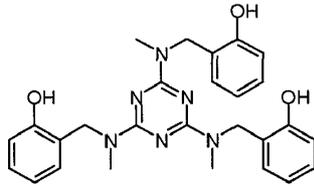




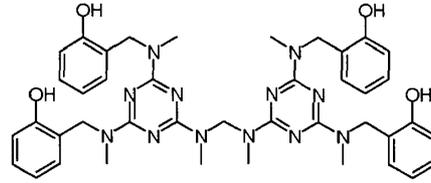
32



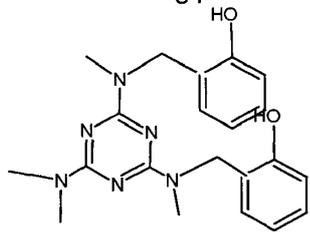
33



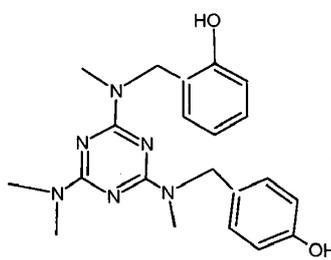
34



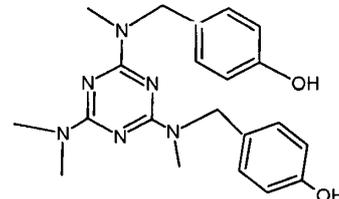
35



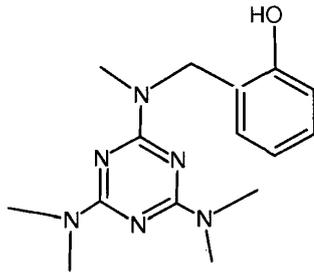
52



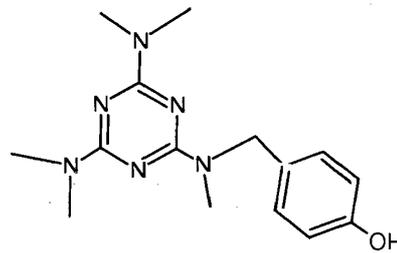
53



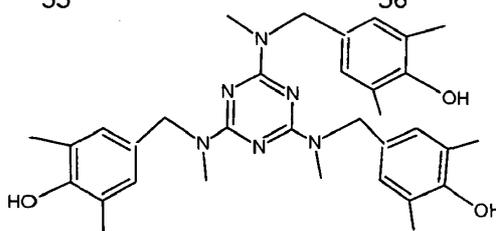
54



55



56



57

5

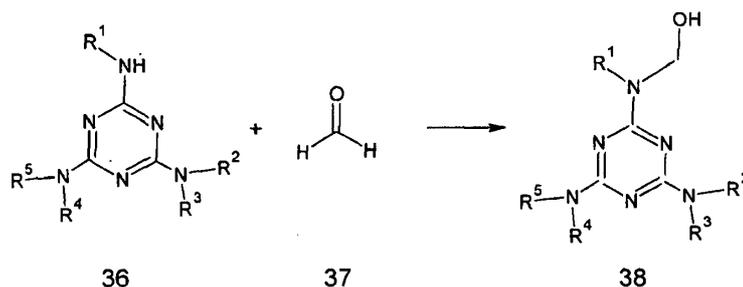
10

Los productos de Mannich a base de melamina de acuerdo con la invención, en particular los compuestos que comprenden un anillo fenol, también pueden describirse como productos de co-condensación de melamina, fenol y formaldehído. Estos productos son especialmente interesantes, ya que son de un color blanco y además no alteran su aspecto durante una condensación adicional. Por el contrario, las resinas de fenol típicas son de color rojo oscuro a negro.

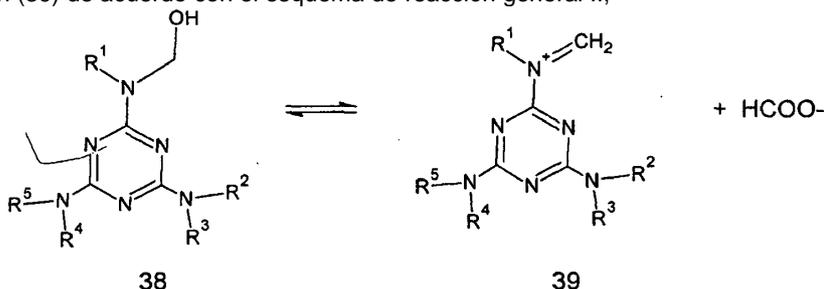
15

Los compuestos de acuerdo con la invención se obtienen en un proceso que comprende las siguientes etapas de

a) hacer reaccionar al menos una melamina (36) con formaldehído (37), en condiciones básicas para formar al menos un compuesto (38) de acuerdo con el esquema de reacción general I,

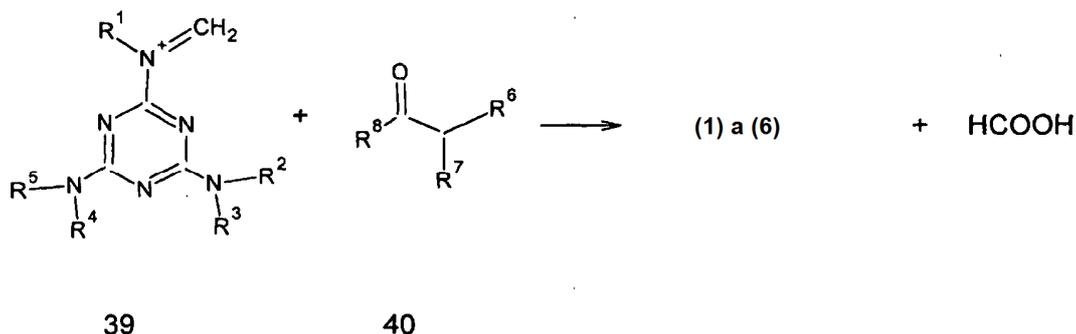


b) hacer reaccionar el al menos un compuesto (38) en presencia de un catalizador para formar al menos una base de mannich (39) de acuerdo con el esquema de reacción general II,



5

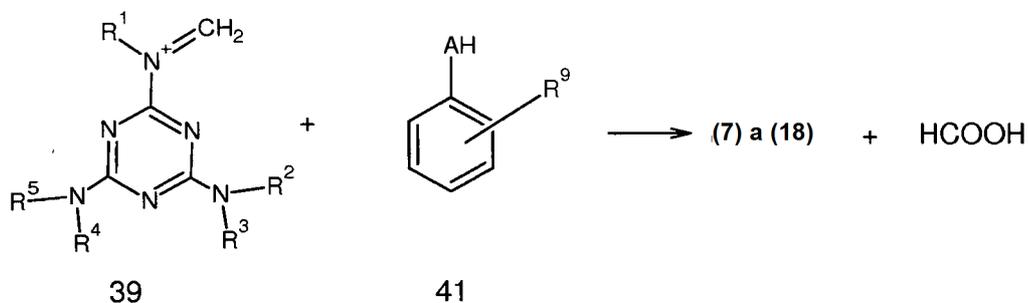
opcionalmente c1) hacer reaccionar la al menos una base de mannich (39) con al menos un compuesto carbonilo que forma enol (40) para formar al menos uno de los compuestos de acuerdo con una de las fórmulas generales (1) a (6) de acuerdo con el esquema de reacción general III



10

o
c2) hacer reaccionar la al menos una base de mannich (39) con al menos un compuesto aromático sustituido o no sustituido de la fórmula general (41) para formar al menos uno de los compuestos de acuerdo con las fórmulas generales (7) a (18) de acuerdo con el esquema de reacción general IV

15



d) y tratar la mezcla de reacción,

20 en las que los restos R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 y A tienen los significados anteriores.

En este proceso, la formación de ión de iminio como la base de mannich en la etapa b) es la etapa de determinación de la velocidad. El ión de iminio electrófilo se forma *in situ* por protonación del compuesto que contiene OH obtenido en la etapa a) seguido de deshidratación. En general, el ión de iminio se estabiliza en un disolvente prótico polar,

mientras que en un disolvente no polar la estabilidad del ión de iminio se reduce y, por lo tanto, reacciona más rápido.

5 Debe apreciarse que las etapas del proceso pueden realizarse en forma de una síntesis de un único paso o independientemente entre sí. Esto significa que, por ejemplo, los compuestos que contienen OH de la etapa a) pueden sintetizarse, aislarse y almacenarse por separado antes del uso adicional.

10 Se prefiere el uso de una melamina alquilada (36) como material de partida, por lo que en particular se prefiere usar una melamina alquilada con un sustituyente en cada uno de los tres grupos amino. Sin embargo, también es aplicable la melamina con un sustituyente únicamente en dos de los tres grupos amino o únicamente en uno de los tres grupos amino. También es concebible aplicar melamina no sustituida como material de partida (36).

15 En una realización de la presente invención, el compuesto que forma enol (40) se selecciona entre un grupo que comprende compuestos 1,3-bicarbonilo sustituidos y no sustituido, en particular ácido malónico, acetilacetona, acetoacetato de metilo, acetofenona o vinilpirrolidona.

20 En otra realización preferida de la presente invención, el compuesto aromático (41) se selecciona entre un grupo que comprende fenoles sustituidos y no sustituidos, en particular fenol, o-, m- o p-cresol o resorcinol, anilina, bisfenol A, bisfenol F o p-fenilfenol.

La relación molar preferida de melamina sustituida con respecto al compuesto que forma enol y/o el compuesto aromático en el proceso es de 6:1 a 1:6, preferiblemente de 3:1 a 1:3, en particular preferiblemente de 1:1 a 1:3.

25 En una realización, la etapa a) del proceso se realiza a un pH entre 8 y 12, preferiblemente entre 9 y 11, en presencia de una base inorgánica u orgánica, preferiblemente K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $Ca(OH)_2$, NaOH y/o KOH.

Las etapas b) y c) se realizan preferiblemente a un pH entre 1-6, preferiblemente 2 y 5, mucho más preferiblemente entre 2 y 4.

30 El catalizador usado en las etapas b), c1) o c2) se selecciona preferiblemente entre un grupo que comprende ácido sulfónico, ácido sulfúrico, ácido trifluoroacético (TFAA), ácido 4-toluenosulfónico (pTSA), ácido monocloroacético (MCAA), ácido acético glacial, ácido clorhídrico y ácido fórmico. El exceso molar del catalizador varía dependiendo del ácido aplicado y puede estar entre 1:10, preferiblemente 1:5, en particular preferiblemente 1:3, con respecto a la melamina metilada (39). Sin embargo, la reacción también puede realizarse usando cantidades catalíticas de ácido.

35 Las etapas del proceso b) y c1) o c2) se realizan en un disolvente o en una sustancia. Preferiblemente, pueden usarse benceno, cloroformo, cloruro de metileno, cresol, ácido acético, ácido fórmico, formalina o agua como disolvente.

40 En una realización preferida de la presente invención se usa ácido, en particular ácido fórmico, como catalizador y un disolvente que proporciona compuestos de Mannich que experimentan una reacción de tipo Mannich tres veces como los compuestos (3) o (9) con un rendimiento de hasta el 90 %, preferiblemente hasta el 80 %, en particular hasta el 60 %. El exceso molar del ácido fórmico es en este caso superior y puede alcanzar un exceso de hasta 1:20, preferiblemente 1:15 con respecto a la melamina metilada (39).

45 En otra realización preferida, se añade una solución de formaldehído, en particular solución de formaldehído al 35 %, en al menos una de las etapas b), c1) o c2) además de un ácido como catalizador, en particular ácido fórmico o ácido clorhídrico, y el compuesto que forma enol (40) o el compuesto aromático (41). La adición de formaldehído en estas etapas de reacción promueve la formación del compuesto de Mannich sustituido tres veces (3/3) de las fórmulas generales (3) o (9) que puede obtenerse con un rendimiento de hasta el 90 %, en particular el 80 %. Se añade formaldehído en un exceso molar de 1:5, preferiblemente 1:3 con respecto a la melamina usada (39). Cuando se usa ácido fórmico como catalizador junto con una solución de formalina, entonces el exceso molar del ácido fórmico con respecto al compuesto de melamina metilada (39) es de 1:40, preferiblemente 1:30. Por otro lado, se usa preferiblemente ácido clorhídrico en el exceso molar que se ha mencionado anteriormente de 1:3.

55 En una realización más, las etapas b) y c) se realizan en un fenol fundido en presencia de iones de fenolato nucleófilos. Estas condiciones proporcionan resultados especialmente buenos, si se usa fenol como el compuesto aromático (41).

60 También es posible realizar las etapas b) y c) en presencia de un tamiz molecular, preferiblemente zeolitas. El tamaño de poro del tamiz está preferiblemente entre 3 y 10 Å. Se sabe que las zeolitas tienen propiedades ácidas y, por lo tanto, pueden usarse para reacciones catalizadas con ácido. Además, debido al efecto de eliminación del agua de las zeolitas, se consigue una conversión casi completa.

65 También es concebible combinar las diferentes condiciones de reacción. Por ejemplo, el proceso puede realizarse en presencia de zeolitas, un ácido y/o fenol fundido.

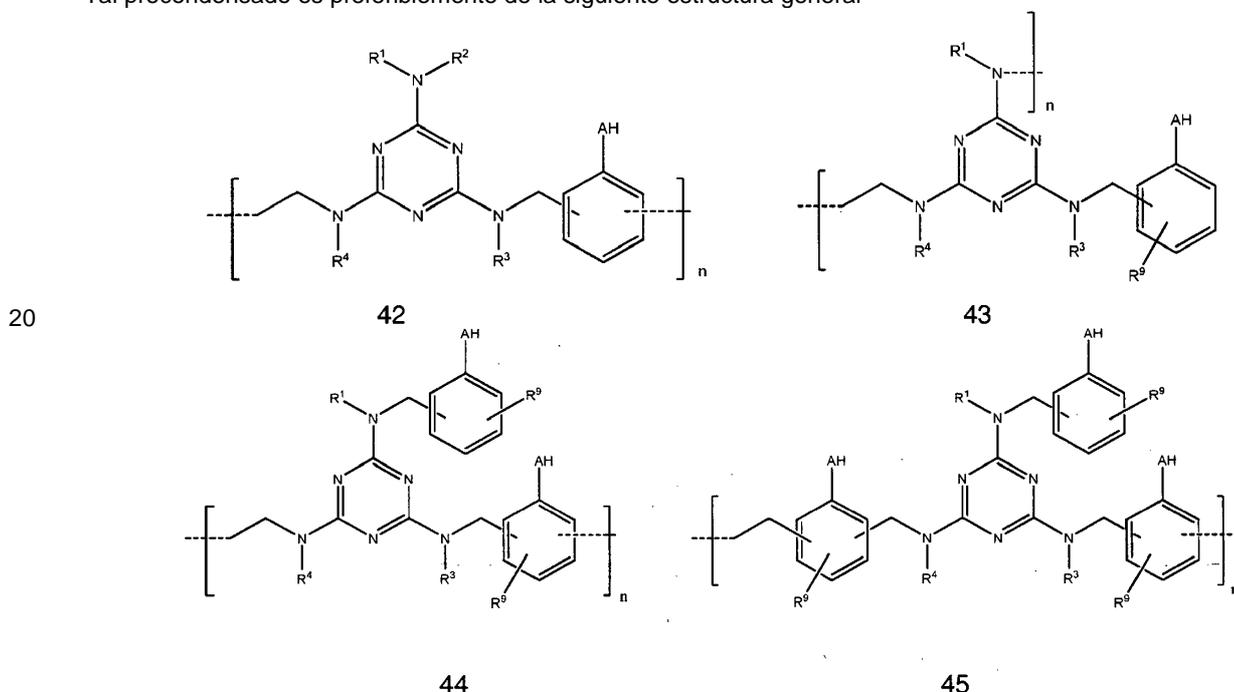
El proceso de acuerdo con la invención permite la formación de productos de melamina sustituidos una, dos y tres veces. También se forman dímeros y trímeros.

5 Los productos de co-condensación a base de melamina se usan preferiblemente como aditivos para aldehído, en particular eliminador de formaldehído en la industria del trabajo de la madera. Debido a sus elementos estructurales, en particular en el caso del elemento estructural fenólico, estos productos también pueden reaccionar con la lignina en la madera, lo que conduce a una mejora de las propiedades mecánicas de la madera y el comportamiento de hinchamiento de los compuestos de madera o los tableros de partículas.

10 En una realización más de la invención, los productos de co-condensación a base de melamina se hacen reaccionar con al menos un aldehído, en particular formaldehído, acetaldehído, furan-2-aldehído (furfural), glioxal, trans-3-fenil-2-propenal (cinnamaldehído), dando lugar a precondensados. Por lo tanto, se forma una resina completamente novedosa.

15 Por lo tanto, en el caso del uso de fenol como el compuesto aromático (41), se forma un precondensado hetero o co-condensado condensado y una resina que comprende melamina y fenol en lugar de redes interpenetrantes de resinas de melamina y fenol como se conoce a partir de la técnica anterior.

Tal precondensado es preferiblemente de la siguiente estructura general



en las que n es mayor de 1, preferiblemente de 1 a 50, mucho más preferiblemente de 1 a 10.

25 Por supuesto, el precondensado puede estar disponible también en forma de mezclas de diferentes precondensados, en particular mezclas de precondensados que tienen las anteriores estructuras generales (42) - (45).

30 Pueden añadirse compuestos aromáticos adicionales, preferiblemente fenol y/o melamina, y/o otros precondensados, preferiblemente precondensados de fenol-formaldehído, melamina-formaldehído y/o urea-formaldehído, a la mezcla de reacción del producto de co-condensación a base de melamina y el aldehído.

35 Los precondensados también pueden obtenerse mezclando uno de los compuestos con otros precondensados, preferiblemente precondensados de fenol-formaldehído, melamina-formaldehído, y/o urea-formaldehído.

40 Dichos precondensados obtenidos se usan preferiblemente para moldear compuestos, laminados, adhesivos y preimpregnados y como componentes en sistemas retardadores de llama. Los precondensados pueden usarse como resinas curadas en compuestos de moldeo, en particular como recubrimiento para frenos y embragues, o para conmutadores en motores eléctricos, y en laminados.

Ventajas adicionales de la presente invención se harán evidentes en base a los siguientes ejemplos de trabajo junto con las figuras. Muestran:

La figura 1, un espectro ^1H RMN de un compuesto de acuerdo con la invención;

la figura 2, un espectro ^{13}C RMN de un compuesto de acuerdo con la invención;

5 la figura 3, un esquema que muestra la numeración atómica para un compuesto de acuerdo con la invención.

Ejemplo 1: Reacción de Mannich en un disolvente con ácido como catalizador

10 Se proporcionan 0,5 g (1,9 mmol) de N^2, N^4, N^6 -tris[(trihidroximetil)trimetilamino]-1,3,5-triazina (Trimelamol) en 20 ml de disolvente en un matraz con forma de pera de 50 ml. Se añaden 1,66 g (19 mmol) de fenol en forma de un sólido cristalino. El contenido del matraz se calienta hasta 45 °C hasta que todos los eductos se disuelven. Se añaden 100-200 μl de ácido. Durante la reacción, la solución permanece limpia y transparente.

15 La reacción fundida se mezcla con 50 ml de cloroformo. La fase orgánica se extrae tres veces con 50 ml de NaOH al 1,5 % y agua. Después de la evaporación de la fase orgánica, se obtuvo un producto de color blanco.

El rendimiento total obtenido del producto de mannich difiere dependiendo del disolvente usado, el catalizador de ácido y el valor del pH (véase la Tabla 1).

20 Tabla 1: Resultados experimentales de la co-condensación de trimelamol y fenol en un disolvente y en presencia de ácido

temperatura [°C]	tiempo [min]	% de rendimiento	catalizador	disolvente
25	360	46	Ácido fórmico, pH 2,4	Benceno
25	360	23	Ácido acético, pH 2,3	Dioxano/Agua (5:1)
30	160	22	Ácido fórmico, pH 2,1	Cloruro de metileno
45	80	20	Ácido fórmico, pH 2,3	Dioxano/Agua (5:1)
45	160	20	Ácido fórmico, pH 3,3	Dioxano
50	80	32	Ácido fórmico, pH 2,5	Agua
50	80	8	Ácido fórmico, pH 4,5	Acetonitrilo/Agua (1:1)
70	180	52	Ácido fórmico, pH 2,8	Benceno
85	80	34	Ácido fórmico, pH 2	Agua
90	80	42	HCl al 18 %	HCl al 18 %

25 Durante el proceso de reacción, la base de Mannich intermedia electrófila y el fenol nucleófilo forman un complejo de Wehland, que la etapa de determinación de la velocidad. El complejo se estabiliza mediante los sustituyentes adecuados mostrando un efecto +M y +I.

Ejemplo 2: Reacción de Mannich en fenol fundido

30 Se proporcionan 0,5 g (1,9 mmol) de Trimelamol en un matraz con forma de pera de 50 ml. Se añaden 1,66 g (19 mmol) de fenol en forma de un sólido cristalino. El contenido del matraz se calienta hasta 45 °C hasta que todos los eductos se disuelven en el fenol líquido. Durante la reacción, la solución permanece limpia y transparente.

35 La reacción fundida se mezcla con 50 ml de cloroformo. La fase orgánica se extrae tres veces con 50 ml de NaOH al 1,5 % y agua. Después de la evaporación de la fase orgánica, se obtuvo un producto de color blanco.

Como se muestra en la Tabla 2, el rendimiento de la reacción y la distribución de producto de productos de mannich mono(1/1), bi(2/1) y tri(3/1)-sustituidos, así como la velocidad de formación de dímeros/trímeros están fuertemente influenciados por la temperatura de la reacción.

40 Tabla 2: Resultados experimentales de la co-condensación de trimelamol y fenol en fenol fundido

temperatura [°C]	Tiempo [min]	% de rendimiento	3/1	2/1	1/1	Dímeros/Trímeros
60	80	47	3	49	18	30
70	80	63	13	46	3	39
85	150	73	40	33	0	26
100	30	65	17	62	2	20

Ejemplo 3: Reacción de Mannich en fenol fundido en presencia de zeolitas

Se proporcionan 0,5 g (1,9 mmol) de Trimelamol en un matraz con forma de pera de 50 ml. Se añaden 1,66 g (19 mmol) de fenol en forma de un sólido cristalino. El contenido del matraz se calienta hasta 45 °C hasta que todos los eductos se disuelven en el fenol líquido. Posteriormente, se añaden tamices moleculares (Merck, producto N° 5705) que tienen tamaños de poro de 3 Å, 5 Å y 10 Å. Durante la reacción, la solución permanece limpia y transparente.

La reacción fundida se mezcla con 50 ml de cloroformo. La fase orgánica se extrae tres veces con 50 ml de NaOH al 1,5 % y agua. Después de la evaporación de la fase orgánica, se obtuvo un producto de color blanco.

La Tabla 3 muestra los resultados experimentales con respecto al rendimiento, el tamaño de poro de la zeolita y la distribución de producto.

Tabla 3: Resultados experimentales de la co-condensación de trimelamol y fenol en fenol fundido y en presencia de zeolitas

Temperatura [°C]	Tiempo [min]	% de rendimiento	Tamaño de poro	% en masa	3/1	2/1	1/1	Dímeros/Trímeros
40	960	80	10 A	12	34	34	0	33
60	80	77	10 A	60	21	56	1	23
60	80	51	3 A	18	12	50	4	42
60	80	79	5 A	19	12	48	3	38
70	80	61	5 A	20	19	44	1	36
85	150	85	10 A	60	34	31	0	35
90	80	85	5 A	50	37	41	0	21

Ejemplo 4: Reacción de Mannich en fenol fundido en presencia de zeolitas y ácido

Se proporcionan 0,5 g (1,9 mmol) de Trimelamol en un matraz con forma de pera de 50 ml. Se añaden 1,66 g (19 mmol) de fenol en forma de un sólido cristalino. El contenido del matraz se calienta hasta 45 °C hasta que todos los eductos se disuelven en el fenol líquido. Se añaden 100-200 µl de ácido y después de 5 min se añade un tamiz molecular, preferiblemente zeolita. Durante la reacción, la solución permanece limpia y transparente.

La reacción fundida se mezcla con 50 ml de cloroformo. La fase orgánica se extrae tres veces con 50 ml de NaOH al 1,5 % y agua. Después de la evaporación de la fase orgánica, se obtuvo un producto de color blanco.

La Tabla 4 muestra los resultados experimentales con respecto al rendimiento, el tamaño de poro de la zeolita, el ácido y la distribución de producto.

Tabla 4: Resultados experimentales de la co-condensación de trimelamol y fenol en fenol fundido en presencia de zeolitas y ácido

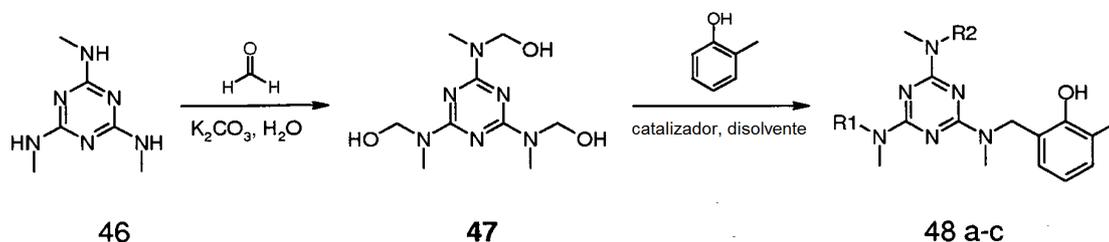
Temperatura [°C]	Tiempo [min]	Rendimiento [%]	Tamaño de poro de la zeolita [% en masa]	ácido	3/1	2/1	1/1	Dímeros/Trímeros
45	960	79	5 A al 10 %	Ácido fórmico	51	30	3	16
50	180	76	5 A al 10 %	Ácido fórmico	36	36	2	22
60	80	82	5 A al 15 %	Ácido acético	36	41	4	18
70	80	56	5 A al 15 %	Ácido fórmico	53	20	2	26
70	80	80	5 A al 20 %	Ácido acético	54	24	3	20
90	80	80	10 A al 10 %	Ácido fórmico	53	26	2	18

Ejemplo 5: Reacción de Mannich en un disolvente con ácido como catalizador

Se proporcionan 0,5 g (1,9 mmol) de Trimelamol en 20 ml de disolvente en un matraz con forma de pera de 50 ml. Se añade 2-cresol. El contenido del matraz se calienta hasta 50 °C hasta que todos los eductos se disuelven. Se añade ácido. Durante la reacción, la solución permanece limpia y transparente.

La mezcla de reacción se mezcla con 50 ml de cloroformo. La fase orgánica se extrae tres veces con 50 ml de NaOH al 1,5 % y agua. Después de la evaporación de la fase orgánica, se obtuvo un producto de color blanco.

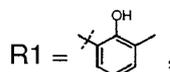
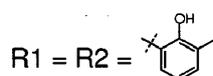
5 El rendimiento obtenido del producto de mannich difiere dependiendo del disolvente usado, el catalizador de ácido y el valor del pH (véase la Tabla). El mayor rendimiento se consiguió en cloroformo como disolvente, y ácido fórmico como catalizador.



Con 48a

10

48b:



R2 = H y

48c: R1 = R2 = H

15

La Tabla 5 muestra los resultados experimentales con respecto al rendimiento del producto y la distribución de producto.

20

Tabla 5: Resultados experimentales de la co-condensación de trimelamol y cresol usando diferentes catalizadores de ácido y disolventes

Entrada	Exceso molar de 2-cresol	Catalizador	Exceso molar del catalizador	disolvente	tiempo de reacción horas	% de rendimiento ¹⁾	Productos Encontrados
1	1,95	PTSA ²⁾	1,1	CHCl ₃	14	44,6	46, 48a-c
2	1,95	PTSA ²⁾	1,5	CHCl ₃	14	33,6	46, 48a-c
3	1,96	ácido acético ³⁾	---	ácido acético ³⁾	18	66,5	46, 48a-c
4	2,46	HCOOH	1,5	CHCl ₃	16,75	68,5	46, 48a-c
5	1,11	HCOOH	2,8	THF	15	---	Condensación
6	14,6	HCOOH	2,9	2-cresol	86	16,3 ⁴⁾	46, 48a-c
7	1,95	MCIAA ⁵⁾	1,4	CHCl ₃	18	57,0	46, 48a-c
8	1,99	TFAA	3,0	CHCl ₃	6	42,7	46, 48a-c
9	1,97	H ₂ SO ₄	1,5	CHCl ₃	20	35,4	46, 48a-c

¹⁾... porcentaje de cantidad teórica calculado en 1 ²⁾... ácido 4-toluenosulfónico, ³⁾... ácido acético glacial, ⁴⁾... después de dos ciclos de aislamiento, ⁵⁾... ácido monocloroacético.

Ejemplo 6: Reacción de Mannich en fenol fundido, ácido y un tamiz molecular seguido de la adición de una resina de formaldehído

25 Se proporcionan 5 g (19 mmol) de Trimelamol en un matraz de 500 ml. Se añaden 16,6 g (190 mmol) de fenol en forma de un sólido cristalino. El contenido del matraz se calienta hasta 45 °C hasta que todos los eductos se disuelven en el fenol líquido. Se añaden 2 ml de ácido acético y después de 5 min se añade 1 g de tamiz molecular de 5 A. La mezcla se calentó hasta 70 °C y se agitó durante 90 min.

30 La reacción fundida se enfría a 40 °C y se mezcla con 500 ml de cloroformo. La fase orgánica se extrae tres veces con 500 ml de NaOH al 1,5 % y agua. Después de la evaporación de la fase orgánica, se obtiene un producto de color blanco con derivado de trimetilmelamina trisustituida al 51 %, disustituida al 28 %, monosustituida al 5 % y productos diméricos al 16 %, medido por HPLC.

35 En primer lugar se diluye el adhesivo de urea-formaldehído (contenido sólido al 66 %) con agua para conseguir un contenido sólido final al 50 %. Más adelante, se añade el 3 % en masa del producto anterior, el 2,5 % en masa de un agente hidrófobo y se homogenizan. Finalmente, se añade el 1,5 % en masa de nitrato de amonio. El tiempo en gel de este adhesivo, ensayado a 100 °C, es de 5,0 min.

Se mezclan 3 kg de virutas de madera (Werzalit) en un tambor rotatorio. Con la ayuda de una bomba de inyección se pulverizan 600 g del adhesivo (contenido sólido al 50 %) sobre las virutas de madera. Se ponen 1,4 kg de las virutas de madera preparadas de este modo en una forma de metal de 460 x 440 mm y se prensan para dar un tablero de partículas (PB) con 10 mm de espesor. La temperatura de la prensa es de 200 °C y el tiempo de prensado es de 120 s. A partir de este PB se cortan tres piezas de prueba con un peso de aprox. 110 g. Las piezas se prueban de acuerdo con la Norma EN 120, el denominado método Perforador. El contenido de formaldehído de las tres muestras se muestra en la Tabla 6.

Los tableros de partículas (PB) que contienen los compuestos de Mannich de acuerdo con la invención cumplen el límite de emisiones de los requisitos estándar de F**** resp. Super E-zero (estándar para los niveles de emisión de formaldehído de PB).

Ejemplo comparativo 6 sin los compuestos de Mannich de acuerdo con la invención: Se diluye adhesivo de urea-formaldehído (contenido sólido al 66 %) con agua para dar un contenido sólido final al 50 %. Más adelante, se añade el 2,5 % en masa de agente hidrófobo y la mezcla se homogeniza. Por último, se añade el 1,5 % en masa de nitrato de amonio. El tiempo en gel de este adhesivo, probado a 100 °C es de 4,8 min. Con este adhesivo, se preparan virutas de madera y un tablero de partículas se prensa en las mismas condiciones del Ejemplo 6. El contenido de formaldehído de estos tableros de partículas también se determinó en las condiciones anteriores y los resultados se muestran en la Tabla 6.

La Tabla 6 muestra el contenido de formaldehído en tableros de partículas que contienen los compuestos de Mannich de acuerdo con la invención (Ejemplo 6, pieza 1-3) y sin estos compuestos (ejemplo comparativo 6, pieza 1-3). Es evidente que los tableros que comprenden los compuestos de Mannich se caracterizan por un contenido de formaldehído fuertemente reducido y, por lo tanto, por mostrar la propiedad de eliminador de formaldehído de los compuestos de Mannich de acuerdo con la invención en la industria del trabajo con madera.

Tabla 6: Contenido de formaldehído en diferentes tableros de partículas probados de acuerdo con la Norma EN120

Piezas de prueba	Contenido de formaldehído (mg/100 g de PB)
Ejemplo 6, pieza 1	1,5
Ejemplo 6, pieza 2	1,2
Ejemplo 6, pieza 3	1,3
Ejemplo Comparativo 6, pieza 1	13,8
Ejemplo Comparativo 6, pieza 2	14,6
Ejemplo Comparativo 6, pieza 3	12,3

Ejemplo 7: Reacción de Mannich en solución de formalina y ácido fórmico como catalizador

En un matraz de fondo redondo de tres bocas de 500 cm³ equipado con un termómetro se disolvieron 25,05 g (0,0970 mol) de N²,N⁴,N⁶-tris[(trihidroximetil)trimetilamino]-1,3,5-triazina y 100,10 g (1,06 mol) de fenol en 25,5 cm³ (0,322 mol) de una solución de formalina (35 %). El matraz se templó a 15 °C y se añadieron rápidamente 140,0 cm³ (3,64 mol) de ácido fórmico. La temperatura se elevó a ~26 °C y la mezcla de reacción transparente se agitó a temperatura ambiente durante cuatro horas seguido de agitación a 50 °C durante una hora. La mezcla de reacción en bruto contiene base de Mannich al 85,2 % (véase a continuación).

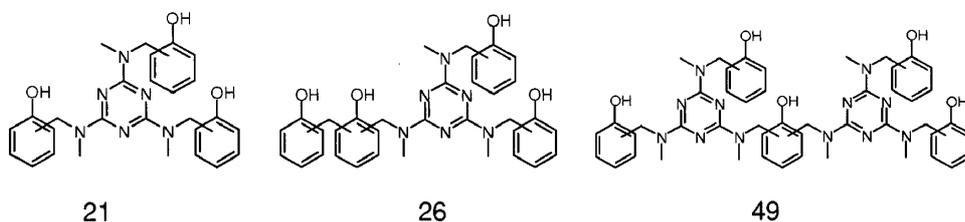
A la mezcla de reacción en bruto se le añadieron 250 cm³ de agua desionizada, se calentó hasta el punto de ebullición durante unos minutos y se enfrió rápidamente a temperatura ambiente. Un residuo altamente viscoso se separa, la fase acuosa superpuesta se decanta y el residuo se lava una vez con agua. La repetición del proceso de lavado ocho veces proporciona el producto de reacción en bruto. Después del último procedimiento de lavado, el residuo altamente viscoso (casi sólido) se disuelve en acetona que se evapora adicionalmente a presión reducida (50 °C de temperatura de baño) produciendo el producto de reacción en bruto con un rendimiento del 76,8 % en forma de un sólido de color blanco con un punto de fusión entre 81 °C y 86 °C.

La composición química de la mezcla del producto de reacción en bruto se determinó por LC-MS/detección UV-VIS aplicando las siguientes condiciones:

HPLC:	THERMO ELECTRON CORPORATION FINIGAN SURVEYOR MS Pump Plus, Autosampler Plus, PDA Plus Detector
disolvente A:	ácido fórmico al 0,1 % en agua (pH = 2,47)
disolvente B:	acetonitrilo
columna:	Zorbax SB-C18, 2,1 x 150 mm, 5 micrómetros
temperatura de la columna:	40 °C
flujo:	200 mm ³ ·min ⁻¹
volumen de inyección:	10 mm ³
Detección UV:	254 nm

preparación de la muestra:	~0,15 mg·cm ⁻³ en acetonitrilo:agua = 60:40		
programa de gradiente:	t/min	disolv. A	disolv. B
	0	70	30
	10	70	30
	40	0	100
	45	0	100
	45,1	70	30
	50	70	30
MS:	ESI		
	exploración ms ² dependiente de datos		
	m/z = 80 - 1000		
	energía de fragmentación = 35 %		

La mezcla de reacción tiene la siguiente composición calculada a través de áreas pico a partir de LC-MS/detección UV-VIS: **21** (76,8 %), **26** (13,0 %), **49** (7,0 %) y **21-CH₂OH** (3,5 %).



5

21

26

49

La mezcla del producto de reacción en bruto se purificó adicionalmente por cromatografía sobre gel de sílice (fase móvil: cloroformo) proporcionando el isómero (ooo) de la base de *Mannich* **21** en forma de un sólido de color blanco con un punto de fusión de 199 °C-200 °C. La figura 1 muestra un espectro ¹H RMN de (ooo)-**21** tomado en DMSO-d₆ a 200 MHz y a 30 °C. La figura 2 muestra un espectro ¹³C RMN de (ooo)-**21** tomado en DMSO-d₆ a 50 MHz y 30 °C y usando un programa de pulsos APT.

10

La figura 3 muestra la numeración atómica seleccionada para (ooo)-**21** usada en la caracterización completa a través de experimentos de ¹H RMN (véase la figura 1), ¹³C RMN (véase la figura 2) y 2D-RMN. Las señales se asignan a: 9,60 (-OH), 6,76 (**H⁸**), 6,80 (**H⁶**), 7,05 (**H⁹**), 7,08 (**H⁷**), 4,70 (-CH₂-), 3,03 (-CH₃) ppm (figura 2) y 164,5 (C¹), 155,3 (C⁵), 129,0 (C⁹), 128,0 (C⁷), 123,8 (C⁴), 118,8 (C⁸), 115,2 (C⁶), 46,4 (C³) y 33,8 (C²) ppm (figura 3). Los picos de correlación del intercambio nuclear *Overhauser* (NOE) (4,70 ↔ 9,88, 9,82, 9,58 ppm) probaron la estructura (ooo).

15

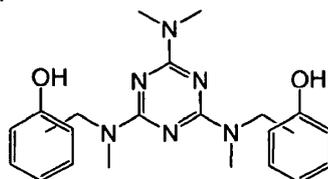
Además, el último análisis del isómero (ooo) **21** aislado mostró buena concordancia con los valores calculados: composición molecular = C: 65,51 % (cal. 66,65 %), H: 6,28 % (cal. 6,21 %) y N: 16,83 % (cal. 17,27 %). La corrección de los valores con contenido de agua al 1,52 %, calculado a partir del exceso de oxígeno, obtuvo: C: 65,52 %, H: 6,19 % y N: 17,09 %.

20

25 Ejemplo 8: Reacción de Mannich en solución de formalina y ácido fórmico como catalizador

En un matraz de fondo redondo de tres bocas de 500 cm³ equipado con un termómetro se disolvieron 18,2 g (0,1 mol) de *N,N,N',N'*-tetra[(dihidroximetil)tetrametilamino]-1,3,5-triazina (Tetramelamol) y 70,5 g (0,75 mol) de fenol en 17,1 g (0,2 mol) de una solución de formalina (35 %). El matraz se templó a 15 °C y se añadieron rápidamente 112 g (3,6 mol) de ácido fórmico. La temperatura se elevó a ~20 °C y la mezcla de reacción transparente se agitó a temperatura ambiente durante 5 horas. La mezcla de reacción en bruto contiene base de *Mannich* al 91 % de la siguiente estructura:

30

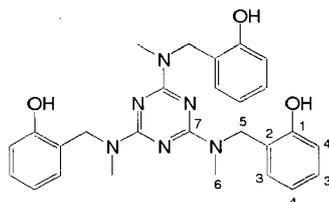


51

A la mezcla de reacción en bruto se le añadieron 250 cm³ de agua desionizada, se calentó hasta el punto de ebullición durante unos minutos y se enfrió rápidamente a temperatura ambiente. Se separa un residuo altamente viscoso, la fase acuosa superpuesta se decanta y el residuo se lava una vez con agua. La repetición del proceso de lavado dos veces proporciona el producto de reacción en bruto. Después del último procedimiento de lavado, el

35

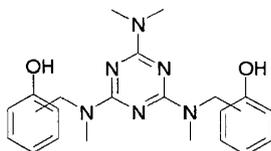
Caracterización de 2,2'-(1,3,5-Triazina-2,4,6-triil)tris(metilazanedil)-tris(metileno) trifenol ((o,o)-21, 34):



- 5 P.f.: 199-200 °C,
 ^1H RMN (200 MHz, DMSO- d_6 , 30 °C): δ = 9,60 (s, 1H, 1-OH), 6,80-7,10 (m, 2H, H3 y H3'), 6,71-6,81 (m, 2H, H4 y H4'), 4,70 (s, 2H, H5), 3,03 (s, 3H, H6) ppm
 ^{13}C RMN (50 MHz, DMSO- d_6 , 30 °C): δ = 164,5 (C7), 155,3 (C1), 129,0 (C3), 128,0 (C3'), 123,8 (C2), 118,8 (C4), 115,2 (C4'), 46,40 (C5), 33,80 (C6) ppm
 10 Último análisis: C: 65,51 % (cal. 66,65 %), H: 6,28 % (cal. 6,21 %), N: 16,83 % (cal. 17,27 %). Valores corregidos para el contenido de agua al 1,52 % que se calculan a partir del exceso de oxígeno: C: 65,52 %, H: 6,19 %, N: 17,09 %

Ejemplo 11: Síntesis de base de tetrametilmelamina-fenol-Mannich (51, C₂₁H₂₆N₆O₂)

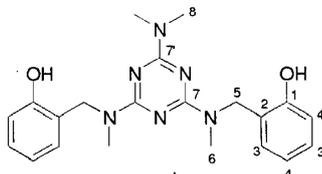
15



- 20 En un matraz de fondo redondo de 50 cm³ se disuelven 0,990 g (4,09 mmol) de 2,4-bis[(hidroximetil)metilamino]-6-dimetilamino-1,3,5-triazina y 3,030 g (32,2 mmol) de fenol en 650 mm³ (8,22 mmol) de una solución acuosa de formaldehído (35 %). Se añaden 5,6 cm³ de ácido fórmico (98 %) y la mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante cinco horas, seguida de agitación a 50 °C durante una hora. Después, a la mezcla de reacción en bruto se le añaden 25 cm³ de agua desionizada, se calienta hasta el punto de ebullición durante unos minutos y se enfría rápidamente a temperatura ambiente. Se separa un residuo altamente viscoso, la fase acuosa superpuesta se decanta, y el residuo se lava una vez con agua. La repetición del proceso de lavado tres veces produce el producto de reacción en bruto. Después del último procedimiento de lavado, el residuo altamente viscoso (casi sólido) se disuelve en acetona y la evaporación del disolvente a presión reducida (50 °C de temperatura de baño) produce 1,53 g del producto de reacción en bruto en forma de un sólido de color blanco que contiene la base de Mannich al 91 % 51 (calculado a partir de áreas pico de LC-MS sin corrección del factor de respuesta).
- 25
- 30 **Aislamiento de los isómeros:** Los isómeros constitucionales se separaron del producto de reacción en bruto (1,998 g) con cromatografía en columna sobre gel de sílice 60, usando tolueno/acetonitrilo (10:1) como fase móvil, produciendo 0,75 g (50,9 %) de (o,o)-**51**, **52**, 0,63 g (42,8 %) de (o,p)-**51**, **53**, y 0,093 g (6,3 %) de (p,p)-**51**, **54**.

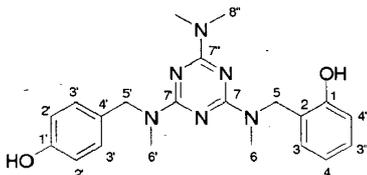
Caracterización de 2,2'-(6-(Dimetilamino)-1,3,5-triazina-2,4-diil)bis(metil-azanedil)bis(metileno) difenol ((o,o)-51, 52)

35



- P.f.: 156 °C-157 °C
 ^1H RMN (200 MHz, DMSO- d_6 , 30 °C): δ = 9,80 (s, 2H, 1-OH), 7,04-7,11 (m, 2H, H3 y H3'), 6,73-6,81 (m, 2H, H4 y H4'), 4,69 (s, 2H, H5), 3,05 (s, 3H, H8), 3,02 (s, 3H, H6) ppm
 ^{13}C RMN (50 MHz, DMSO- d_6 , 30 °C): δ = 164,6 (C7 y C7'), 155,4 (C1), 129,2 (C3), 128,2 (C3'), 123,9 (C2), 118,8 (C4), 115,4 (C4'), 46,50 (C5), 35,66 (C8), 33,59 (C6) ppm
 IR (KBr) = 3077, 3938, 2707, 2615, 2358, 1586, 1548, 1485, 1444, 1399, 1348, 1319, 1248, 1150, 1100, 1052, 1039, 947, 869, 808, 753 cm⁻¹
 45 ESI-MS (AcN:H₂O = 4:1, c ~ 0,1 mg·cm⁻³, modo ión positivo): m/z = 395,3 [51+H]⁺

Caracterización de 2,4'-(6-(Dimetilamino)-1,3,5-triazina-2,4-diil)bis(metil-azanediiil)bis(metileno) difenol ((o,p)-51, 53)



5 P.f.: 80 °C-81 °C

¹H RMN (200 MHz, DMSO-d₆, 30 °C): δ = 9,89 (s, 1H, 1-OH), 9,23 (s, 1H, 1'-OH), 7,05-7,19 (m, 4H, H₃, H_{3'}, y H_{3''}), 6,5-6,81 (m, 4H, H_{2'}, H₄, y H_{4'}), 4,68 (s, 2H, H₅), 4,64 (s, 2H, H_{5'}), 3,05 (s, 6H, H₈ y H_{8'}), 3,02 (s, 3H, H_{6'}), 3,95 (s, 3H, H₆) ppm

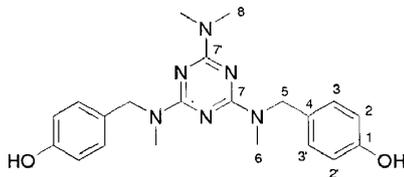
10 ¹³C RMN (50 MHz, DMSO-d₆, 30 °C): δ = 164,7 (C_{7''}), 164,5 (C₇ y C_{7'}), 156,3 (C_{1'}), 155,4 (C₁), 129,3 (C₃), 128,9 (C_{3'}), 128,7 (C_{4'}), 128,2 (C_{3''}), 123,9 (C₂), 118,8 (C₄), 115,4 (C_{4'}), 115,0 (C_{2'}), 50,14 (C_{5'}), 46,57 (C₅), 35,58 (C₈ y C_{8'}), 33,52 (C₆), 33,22 (C_{6'}) ppm

IR (KBr) = 3383, 2931, 2703, 2610, 2359, 2342, 1586, 1542, 1445, 1398, 1351, 1320, 1247, 1169, 1101, 1052, 866, 807, 755 cm⁻¹

ESI-MS (AcN:H₂O = 4:1, c ~ 0,1 mg·cm⁻³, modo ión positivo): m/z = 395,3 [51+H]⁺

15

Caracterización de 2,2'-(6-(Dimetilamino)-1,3,5-triazina-2,4-diil)bis(metil-azanediiil)bis(metileno) difenol ((p,p)-51, 54)

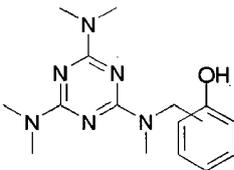


20 P.f.: Tipo pasta a temperatura ambiente.

¹H RMN (200 MHz, DMSO-d₆, 30 °C): δ = 9,23 (s, 1 H, 1-OH), 7,06 (d, J = 7,43 Hz, 2H, H₃ y H_{3'}), 6,68 (d, J = 7,43 Hz, 2H, H₂ y H_{2'}), 4,64 (s, 2H, H₅), 3,05 (s, 3H, H₈), 2,95 (s, 3H, H₆) ppm

¹³C RMN (50 MHz, DMSO-d₆, 30 °C): δ = 165,3 (C_{7'}), 165,0 (C₇), 156,3 (C₁), 128,9 (C₄), 128,8 (C₃ C_{3'}), 115,0 (C₂ y C_{2'}), 50,00 (C₅), 33,17 (C₆), 35,47 (C₈) ppm

25 ESI-MS (AcN:H₂O = 4:1, c ~ 0,1 mg·cm⁻³, modo ión positivo): m/z = 395,3 [51+H]⁺

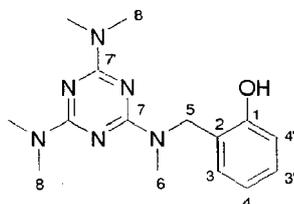
Ejemplo 12: Síntesis de bases de pentametilmelamina-fenol-Mannich (50, C₁₅H₂₂N₆O)

30

En un matraz de fondo redondo de 25 cm³ se disuelven 0,50 g (2,21 mmol) de 2-[(hidroximetil)metilamino]-4,6-bis(dimetilamino)-1,3,5-triazina y 1,28 g (13,6 mmol) de fenol en 175 mm³ (2,21 mmol) de una solución acuosa de formaldehído (35 %). Se añaden 1,4 cm³ de ácido fórmico (98 %) y la mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante cinco horas, seguida de agitación a 50 °C durante una hora. A la mezcla de reacción en bruto se le añaden 10 cm³ de agua desionizada, se calienta hasta el punto de ebullición durante unos minutos y se enfría rápidamente a temperatura ambiente. Se separa un residuo altamente viscoso, la fase acuosa superpuesta se decanta, y el residuo se lava una vez con agua. La repetición del proceso de lavado tres veces proporciona el producto de reacción en bruto. Después del último procedimiento de lavado, el residuo altamente viscoso (casi sólido) se disuelve en acetona y la evaporación del disolvente a presión reducida (50 °C de temperatura de baño) produce el producto de reacción en bruto con un rendimiento del forma de un sólido de color blanco que contiene base de Mannich al 74,5 % 50 (calculado como áreas de pico a partir de LC-MS).

40

Caracterización de 2-(((4,6-Bis(dimetilamino)-1,3,5-triazina-2-il)(metil-amino)metil) fenol ((o)-50, 55)



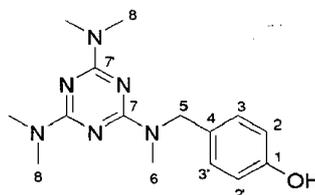
5 P.f.: 169 °C-171 °C

¹H RMN (200 MHz, DMSO-*d*₆, 30 °C): δ = 9,91 (s, 1H, 1-OH), 7,05-7,12 (m, 2H, H₃ y H_{3'}), 6,70-6,80 (m, 2H, H₄ y H_{4'}), 4,66 (s, 2H, H₅), 3,04 (s, 12H, H₈), 3,02 (s, 3H, H₆) ppm

¹³C RMN (50 MHz, DMSO-*d*₆, 30 °C): δ = 164,8 (C_{7'}), 164,6 (C₇), 155,5 (C₁), 129,5 (C₃), 128,3 (C_{3'}), 123,9 (C₂),

10 118,7 (C₄), 115,5 (C_{4'}), 46,59 (C₅), 35,53 (C₈), 33,35 (C₆) ppm ESI-MS (AcN:H₂O = 4:1, c ~ 0,1 mg·cm⁻³, modo ión positivo): *m/z* = 303,3 [50+H]⁺

Caracterización de 4-(((4,6-Bis(dimetilamino)-1,3,5-triazina-2-il)(metil)amino)-metil) fenol ((p)-50, 56)



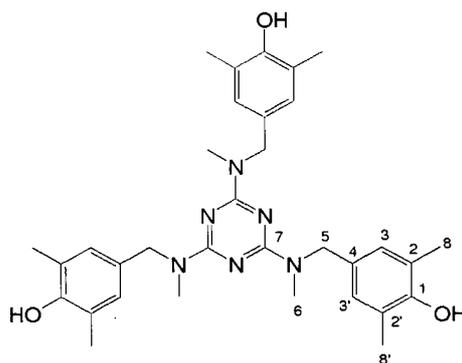
15 P.f.: 163 °C-164 °C
¹H RMN (200 MHz, DMSO-*d*₆, 30 °C): δ = 9,22 (s, 1H, 1-OH), 7,07 (d, J = 8,48 Hz, 2H, H₃ y H_{3'}), 6,69 (d, J = 4,48 Hz, 2H, H₂ y H_{2'}), 4,64 (s, 2H, H₅), 3,03 (s, 12H, H₈), 2,94 (s, 3H, H₆) ppm

20 ¹³C RMN (50 MHz, DMSO-*d*₆, 30 °C): δ = 165,2 (C_{7'}), 165,0 (C₇), 156,3 (C₁), 129,0 (C₄), 128,8 (C₃ y C_{3'}), 115,0 (C₂ y C_{2'}), 50,0 (C₅), 33,10 (C₆), 35,4 (C₈) ppm

IR (KBr): 2933, 2868, 2790, 1736, 1614, 1540, 1444, 1394, 1359, 1316, 1263, 1217, 1168, 1149, 1103, 1054, 982, 950, 866, 848, 806, 622, 570, 534, 504 cm⁻¹

ESI-MS (AcN:H₂O = 4:1, c ~ 0,1 mg·cm⁻³, modo ión positivo): *m/z* = 303,3 [50+H]⁺

25 **Ejemplo 13: Síntesis de 4,4',4''-(1,3,5-Triazina-2,4,6-triil)tris(metilazanedil)-tris(metileno)tris(2,6-dimetilfenol) (57, C₃₃H₄₂N₆O₃)**



30 En un matraz de fondo redondo de 25 cm³ se dispersan 0,507 g (1,936 mmol) de 2,4,6-tris[(trihidroximetil)-metilamino]-1,3,5-triazina y 1,449 g (11,86 mol) de 2,6-dimetilfenol en 460 mm³ (5,817 mmol) de una solución acuosa de formaldehído (35 %). Se añaden 2,8 cm³ (74,2 mmol) de ácido fórmico y la mezcla de reacción transparente se agita a temperatura ambiente durante tres horas, seguido de agitación a 50 °C durante una hora. A la mezcla de reacción en bruto se le añaden 15 cm³ de agua desionizada, se calienta hasta el punto de ebullición durante unos minutos y se enfría rápidamente a temperatura ambiente. Se separa un residuo altamente viscoso, la fase acuosa superpuesta se decanta, y el residuo se lava una vez con agua. La repetición del proceso de lavado cuatro veces proporciona el producto de reacción en bruto. Después del último procedimiento de lavado, el residuo altamente viscoso (casi sólido) se disuelve en acetona y la evaporación del disolvente a presión reducida (50 °C de temperatura de baño) produce el producto de reacción en bruto con un rendimiento del forma de un sólido incoloro que contiene **57** al 92,5 % (conversión del 87,5 %).

P.f.: 176-180 °C

^1H RMN (200 MHz, DMSO-*d*₆, 30 °C): δ = 8,03 (s, 1H, 1-OH), 6,80 (s, 2H, H3 y H3'), 4,61 (s, 2H, H5), 2,95 (s, 3H, H6), 2,09 (s, 6H, H8 y H8') ppm

^{13}C RMN (50 MHz, DMSO-*d*₆, 30 °C): δ = 165,1 (C7), 152,1 (C1), 129,0 (C4), 127,6 (C3 y C3'), 123,9 (C2 y C2'), 50,12 (C5), 33,20 (C6), 16,58 (C8) ppm

5 ESI-MS (AcN:H₂O = 4:1, c ~ 0,1 mg·cm⁻³, modo ión positivo): m/z = 571,6 [57+H]⁺

Ejemplo 14: Métodos LC-MS para el Análisis de Bases de Mannich

Método para Bases Mannich a partir de 2-Cresol como Componente CH-Ácido

10

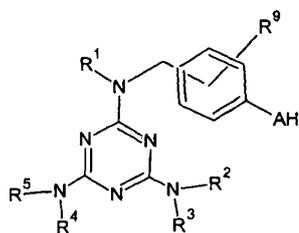
disolvente A:	ácido fórmico al 0,1 % en agua (pH = 2,47)		
disolvente B:	acetonitrilo		
columna:	Zorbax SB-C18, 250 x 4,6 mm, 5 μm		
temperatura de la columna:	40 °C		
flujo:	1000 mm ³ ·min ⁻¹		
volumen de inyección:	50 mm ³		
Detección UV:	254 nm		
preparación de la muestra:	-0,15 mg·cm ⁻³ en acetonitrilo:agua = 1:1		
programa de gradiente:	t/min	disolv. A	disolv. B
	0	50	50
	30	0	100
	35	0	100
	35,1	50	50
	45	50	50
MS:	ESI		
	exploración ms ² dependiente de datos		
	m/z = 80 - 1000		
	energía de fragmentación = 35 %		

Método para Bases de Mannich a partir de Fenol como Componente CH-Ácido

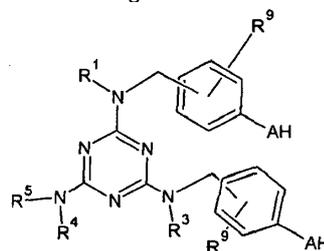
disolvente A:	ácido fórmico al 0,1 % en agua (pH = 2,47)		
disolvente B:	acetonitrilo		
columna:	Zorbax SB-C18, 2,1 x 150 mm, 5 μm		
temperatura de la columna:	40 °C		
flujo:	200 mm ³ ·min ⁻¹		
volumen de inyección:	10 mm ³		
Detección UV:	254 nm		
programa de gradiente:	t/min	disolv. A	disolv. B
	0	70	30
	10	70	30
	40	0	100
	45	0	100
	45,1	70	30
	50	70	30
programa de gradiente para base de Mannich bifuncional 25	t/min	disolv. A	disolv. B
	0	80	20
	10	70	30
	45	0	100
	50	0	100
	50,1	80	20
	55	80	20
preparación de la muestra:	~0,15 mg·cm ⁻³ en acetonitrilo:agua = 3:2		
MS:	ESI		
	exploración ms ² dependiente de datos		
	m/z = 80 - 1000		
	energía de fragmentación = 35 %		

REIVINDICACIONES

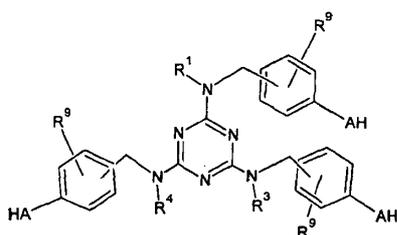
1. Compuestos de Mannich a base de melamina de al menos uno de las siguientes fórmulas generales (7) a (11)



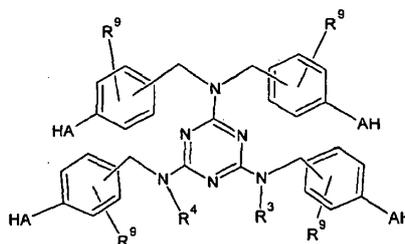
7



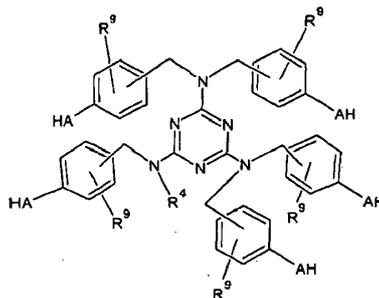
8



9



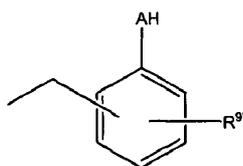
10



11

en las que

- A es O, N o S
- los restos R¹, R² y R⁵ se seleccionan entre un grupo que comprende H, alquilo C₁-C₅₀ no sustituido, alqueno C₂-C₆₀ sustituido y no sustituido, alquino C₂-C₅₀ sustituido y no sustituido, que en cada caso puede interrumpirse por uno o más átomos de oxígeno, átomos de azufre, átomos de nitrógeno sustituidos o monosustituidos, dobles enlaces, grupos siloxano y/o por uno o más grupos del tipo -C(O)O-, -OC(O)-, -C(O)-, -NHC(O)O-, -OC(O)NH- y/o -OC(O)O-; cicloalquilo C₃-C₁₀ sustituido y no sustituido, cicloalqueno C₅-C₇ sustituido y no sustituido, que en cada caso puede interrumpirse por uno o más átomos de oxígeno, átomos de azufre, átomos de nitrógeno sustituidos o monosustituidos, grupos siloxano y/o por uno o más grupos del tipo -C(O)O-, -OC(O)-, -C(O)-, -NHC(O)O-, -OC(O)NH- y/o -OC(O)O-;
- los restos R³ y R⁴ se seleccionan entre un grupo que comprende alquilo C₁-C₅₀ no sustituido, alqueno C₂-C₅₀ sustituido y no sustituido, alquino C₂-C₅₀ sustituido y no sustituido, que en cada caso puede interrumpirse por uno o más átomos de oxígeno, átomos de azufre, átomos de nitrógeno sustituidos o monosustituidos, dobles enlaces, grupos siloxano y/o por uno o más grupos del tipo -C(O)O-, -OC(O)-, -C(O)-, -NHC(O)O-, -OC(O)NH- y/o -OC(O)O-;
- el resto R⁹ se selecciona entre un grupo que comprende H, hidroxil sustituido o no sustituido, amino sustituido o no sustituido, halógeno, alquilo C₁-C₁₂ sustituido o no sustituido, cicloalquilo C₃-C₇ sustituido y no sustituido, alqueno C₂-C₁₂ sustituido y no sustituido, arilo sustituido y no sustituido, por lo que el arilo sustituido puede unirse a través de al menos un puente metileno a la estructura aromática y puede ser un grupo de la fórmula



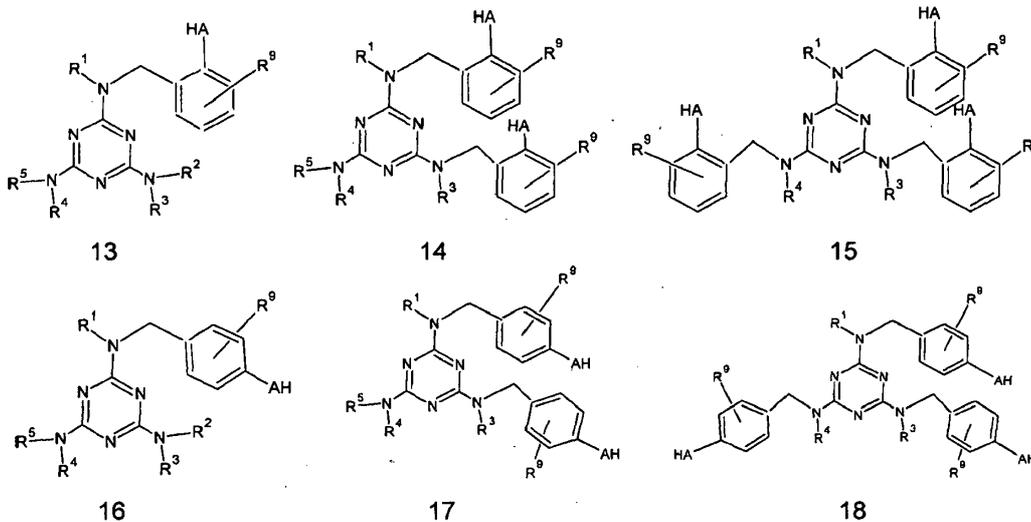
en la que R⁹ tiene el significado de R⁹; heteroarilo sustituido o no sustituido, carbonilo sustituido o no sustituido, alquilo C₁-C₅₀ sustituido y no sustituido, alqueno C₁-C₅₀ sustituido y no sustituido, alquinilo C₁-C₅₀ sustituido y no sustituido, cicloalquilo C₃-C₁₀ sustituido y no sustituido, cicloalqueno C₅-C₇ sustituido y no sustituido, por lo que cada cadena alquilo, alqueno y alquinilo, puede interrumpirse por uno o más átomos de oxígeno, átomos de azufre, átomos de nitrógeno sustituidos o monosustituidos, dobles enlaces, grupos siloxano y/o por uno o más grupos del tipo -C(O)O-, -OC(O)-, -C(O)-, -NHC(O)O-, -OC(O)NH- y/o -OC(O)O-, y por lo que hasta cuatro restos R⁹, preferiblemente uno o dos restos R⁹ están presentes en el anillo aromático,

y mezclas de los mismos.

2. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados por que**, los restos R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ se seleccionan entre un grupo que comprende alquilo C₁-C₁₂ no sustituido, cicloalquilo C₃-C₇ sustituido y no sustituido y alqueno C₂-C₁₂ sustituido y no sustituido.

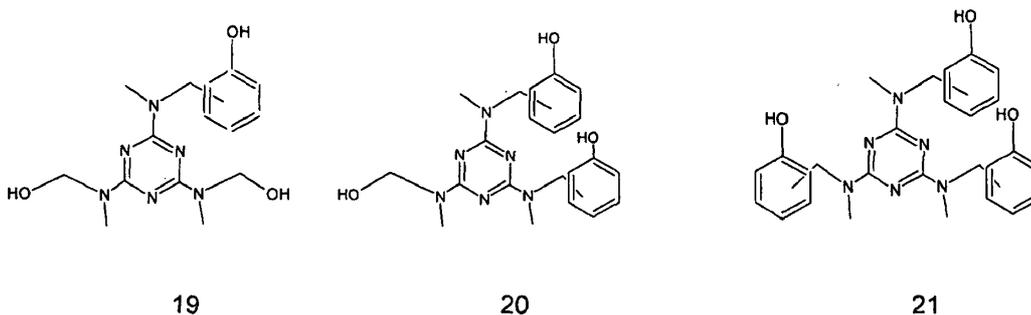
3. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizados por que**, el resto R⁹ se selecciona entre un grupo que comprende -OH, -OCH₃, -OC₂H₅, -NH₂, -CH₃, -C₂H₅, arilo C₆-C₁₂ sustituido y no sustituido, -CH₂C₆H₅, -C(CH₃)₂C₆H₅ o -CH₂C₆H₄AH.

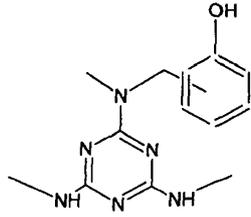
4. Compuestos de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados por** una de las siguientes estructuras



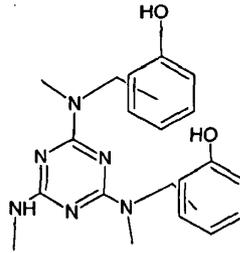
o sus mezclas, en las que R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y A tienen los significados anteriores.

5. Compuestos de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados por** una de las siguientes estructuras

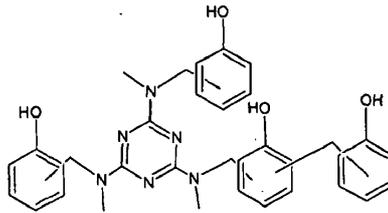




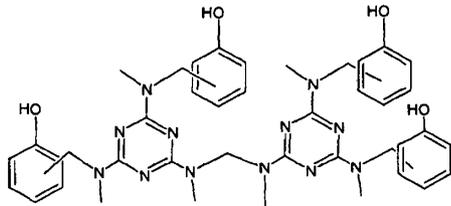
23



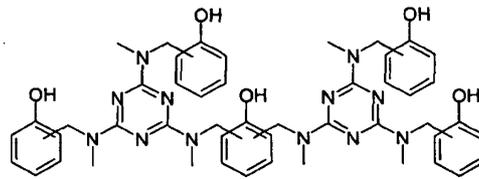
24



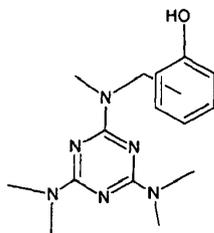
26



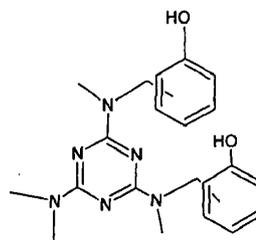
27



49



50



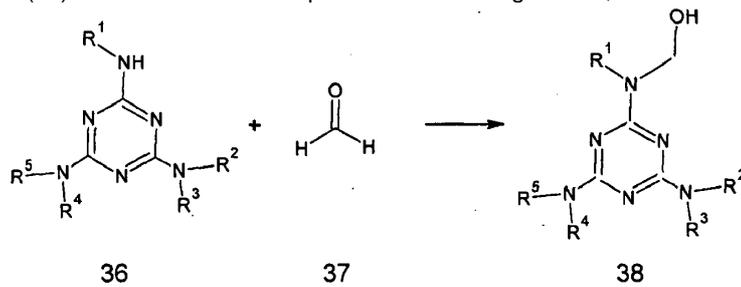
51

5

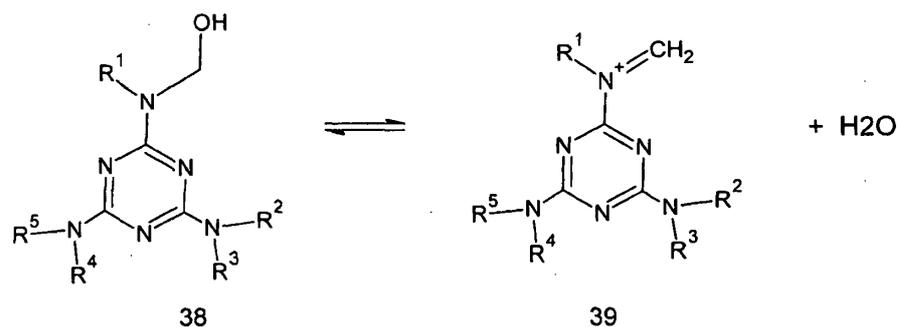
6. Proceso para sintetizar compuestos de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores que comprende las etapas de

10

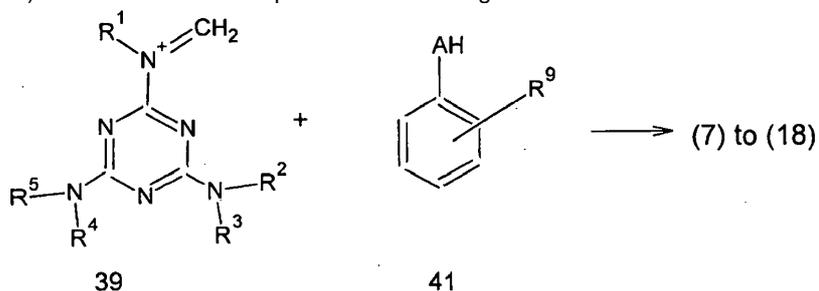
a) hacer reaccionar al menos una melamina (36) con formaldehído (37) en condiciones básicas para formar al menos un compuesto (38) de acuerdo con el esquema de reacción general I,



b) hacer reaccionar el al menos un compuesto (38) en presencia de un catalizador para formar al menos una base de mannich (39) de acuerdo con el esquema de reacción general II,



- 5 c) hacer reaccionar la al menos una base de manich (39) con al menos un compuesto aromático sustituido o no sustituido de la fórmula general (41) para formar al menos uno de los compuestos de acuerdo con las fórmulas generales (7) a (18) de acuerdo con el esquema de reacción general III



- d) y tratar la mezcla de reacción,
 10 por lo que los restos R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^9 y A tienen los significados anteriores.

7. Proceso de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado por que**, la etapa a) se realiza a un pH entre 8 y 12, preferiblemente entre 9 y 11, en presencia de una base inorgánica u orgánica, preferiblemente K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH y/o KOH y las etapas b) y c) se realizan a un pH entre 1-6, preferiblemente 2 y 5, mucho más preferiblemente entre 2 y 4.

8. Proceso de acuerdo con la reivindicación 6 o 7, **caracterizado por que**, el catalizador usado en las etapas b) y c) se selecciona entre un grupo que comprende ácido sulfónico, ácido sulfúrico, ácido trifluoroacético (TFAA), ácido 4-toluenosulfónico (pTSA), ácido monocloracético (MCAA), ácido acético glacial, ácido fórmico, ácido clorhídrico y un tamiz molecular, preferiblemente zeolitas.

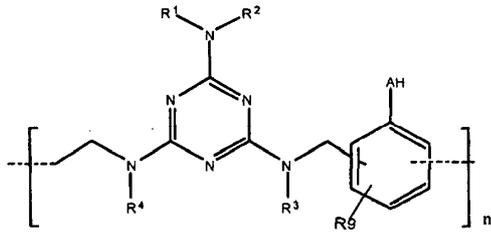
9. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 8, **caracterizado por que**, las etapas b) y c) se realizan en un disolvente, preferiblemente benceno, cloroformo, cloruro de metileno, ácido acético, ácido fórmico, cresol, formalina o agua, o en una sustancia, preferiblemente en fenol fundido.

10. Precondensados que pueden obtenerse haciendo reaccionar al menos uno de los compuestos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 con al menos un aldehído.

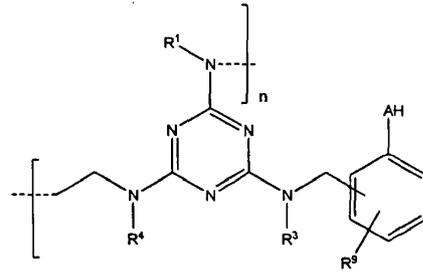
11. Precondensados de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizados por que** el al menos un aldehído es formaldehído, acetaldehído, furan-2-aldehído (furfural), glioxal y/o trans-3-fenil-2-propenal (cinnamaldehído).

12. Precondensados de acuerdo con la reivindicación 10 y 11, **caracterizados por que** a la mezcla de reacción se le añaden compuestos aromáticos, preferiblemente fenol y/o melamina, y/o otros precondensados, preferiblemente precondensados de fenol-formaldehído, melamina-formaldehído y/o urea-formaldehído.

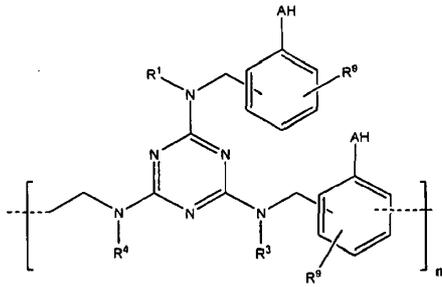
13. Precondensados de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 12 **caracterizados por** las estructuras generales



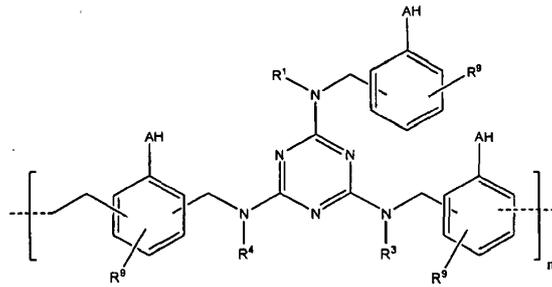
42



43



44

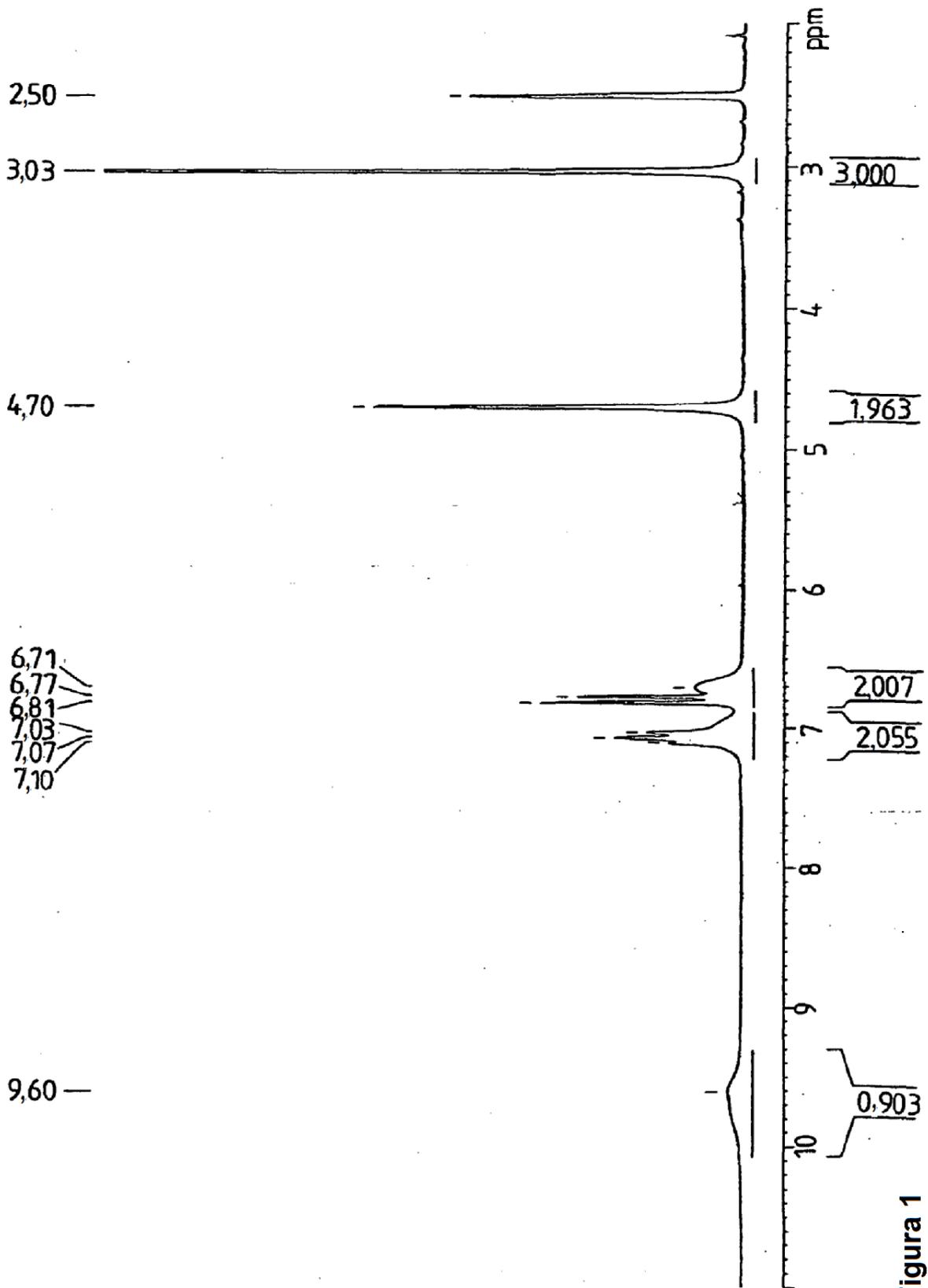


45

5 en las que n es mayor de 1, preferiblemente de 1 a 50, mucho más preferiblemente de 1 a 10, y en las que R¹, R², R³, R⁴ y A tienen los significados anteriores.

10 14. Uso de los compuestos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 como aditivos para eliminador de aldehído, aceleración de la curación de resinas, como aditivo para mejorar el comportamiento de hinchamiento y las propiedades termo-mecánicas de los tableros de partículas, laminados y compuestos de madera, o una combinación de los mismos.

15 15. Uso de los precondensados de acuerdo con la reivindicación 10 a 13 en adhesivos, recetas de preimpregnados, para resinas curadas en compuestos de moldeo, y en laminados y como componentes en sistemas retardadores de llama.



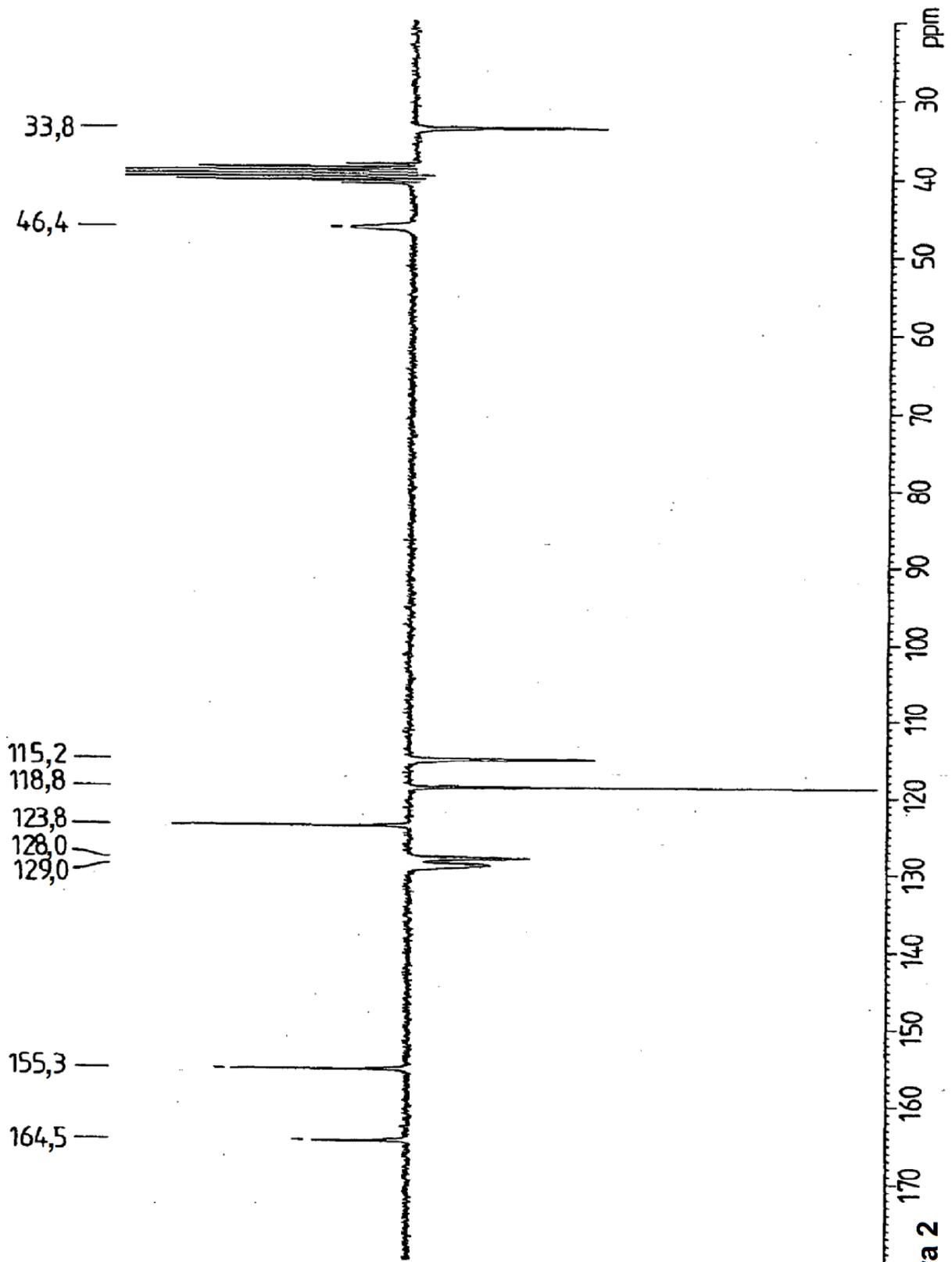


Figura 2

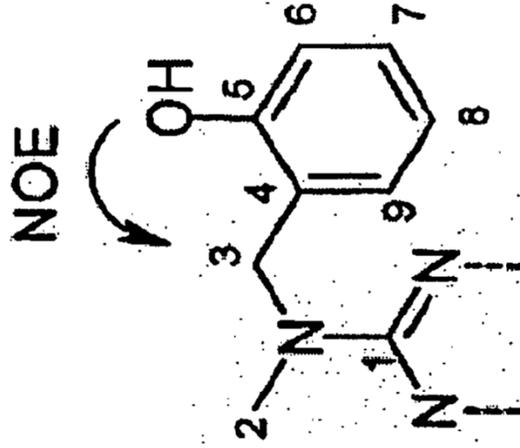


Figura 3