



C E R T I F I C A D O
D E
A D I C I O N

a la patente No. 147.306, a favor de la razón social suiza
SOCIEDAD PARA LA INDUSTRIA QUIMICA EN BASILEA, residente
en BASILEA (Suiza), por "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO
DE LA PATENTE PRINCIPAL".

--

MEMORIA DESCRIPTIVA

En la patente No. 147.306 se ha dispuesto que se
pueden obtener nuevos productos de condensación cuando se
tratan 1 mol de una amida de ácido carbonílico primario
con a lo menos 2 mol de un éter α, α' -dihalogenalquílico,
5 y transformando, en caso dado, a lo menos uno de los áto-
mos de halógeno contenidos en el producto de condensación
en un grupo que condiciona o aumenta la solubilidad en el
agua. En este procedimiento, de las amidas de ácido car-
bonílico primarias se producen metilendiaminas N, N'-diaci-
10 ladas intermediariamente.

Ahora bien, se ha descubierto que igualmente se
pueden obtener productos de condensación cuando se tratan
metilendiaminas N, N'-diaciladas que contengan a lo menos
un H-átomo ligado con un N-átomo de la metilendiamina con
15 éteres α, α' -dihalogenalquílicos. A lo menos uno de los

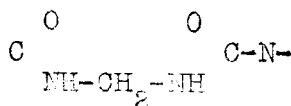


oléico, linólico, linolénico; ácido succínico, adipínico, maleínico; ácido cloroacético, bromacético, α -bromlaurínico; ácido benzóico, salicílico, naftoico, oxinaftoico; ácido ftálico; ácido fenilacético; ácido hexahidrobenczoico, ácidos resínicos y nafténicos. Las metilenamidas aun no descritas en la literatura pueden ser obtenidas según el procedimiento analógico, por ejemplo por calentamiento de amidas de ácido carbonílico disueltas en vinagre glacial con formaldehído y ácido sulfúrico concentrado, o por tratamiento de metilolamidas con ácidos minerales. También son accesibles metilendiamidas asimétricas polimoleculares, de acuerdo con el procedimiento de la solicitud de patente suiza No. 44.645 de 12 de Agosto de 1938 (Caso 1811).

Como metilendinetanos pueden ser empleados por ejemplos metilen-diuretano ($C_2H_5-O-C(=O)-NH-CH_2-NH-C(=O)-C_2H_5$) así como metilen-diuretanos homólogos que son accesibles de modo análogo de los ésteres del ácido carbámico como éster n-octil del ácido carbámico, éster n-dodecil del ácido carbámico.

Entre las ureas con la agrupación atómica $-N-C(=O)-NH-CH_2-NH-C(=O)-N-$ entran en consideración, verbigracia, urea metilen-bis-monoetílica ($C_2H_5-NH-CO-NH-CH_2-NH-CO-NH-C_2H_5$), urea metilen-bis- α, γ -dietílica, $[(CH_3)_2N-CO-NH-CH_2-NH-CO-N(CH_3)_2]$, además los derivados de ureas obtenibles de modo análogo de ureas arílicas o de las ureas alquílicas polimoleculares.

Como productos de condensación de amidas metilolcarbonílicas con ureas que pueden contener la agrupación atómica



y que por tanto pueden representar metilendiaminas diaciladas,



147790

80 pueden ser aplicados los productos de condensación de urea descritos en la solicitud de patente suiza no. 44.645 del 12 de agosto 1938 (Caso 1811), verbigracia en de urea y de amida del ácido metildesteárico. Las metilendiaminas diaciladas que han de ser empleadas en el presente caso como mate-
 85 rias de partida, también pueden contener un grupo que aumenta o condiciona la solubilidad en el agua, por ejemplo un grupo de ácidos sulfónicos o un grupo amónico cuaternario.

Como éter α, α' -dihalogenalquílico pueden servir
 85 por ejemplo éter α, α' -diclorometílico, α, α' -éter di bromometílico, éter α -clorometil- α' -cloretílico, éter α, α' -diclorodietílico.

La transformación entre las metilendiaminas diaciladas y de los éteres α, α' -dihalogenalquílicos puede ser
 90 llevada a cabo por mezcla a temperatura ordinaria o a temperatura elevada, preferentemente a 50-110°, en caso dado en presencia de disolventes como cloroformo, triclorometileno, tetracloruro de carbono, bencol, clorobencol. Para cada grupo de

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C} \\ | \\ \text{NH-} \end{array}$$
 95 α, α' -dihalogenalquílico, ventajosamente en exceso, y se trata respectivamente caliente hasta que haya terminado el desprendimiento de hidrógeno halogenado. Una vez terminada la transformación, un exceso de éter α, α' -dihalogenalquílico pueda ser eliminado con facilidad por destilación, preferentemente bajo presión reducida.
 100

Los nuevos productos de condensación obtenibles según el presente procedimiento, son materias líquidas o sólidas que contienen átomos halogenados muy capaces de reaccionar. Estos átomos halogenados lábiles pueden ser transformados
 105 fácilmente, según métodos conocidos, en grupos que vuelven



1193

solubles en el agua, por ejemplo en grupos de ácido sulfónico, thiosulfónicos, además en grupos onio, tales como grupos amónicos cuaternarios o grupos sulfónicos terciarios así como también en grupos poliglicolestéicos. Los átomos halogenados lábiles también pueden ser sustituidos por grupos amínicos o imínicos, o por radicales de thiourea, cuyos grupos, después de ser transformados en sales, también provocan la solubilidad en el agua.

La transformación de 1 átomo halogenado lábil en un grupo arónico cuaternario puede tener lugar por adición de aminas terciarias, como trimetilamina, trietilamina, trietanolamina, piridina, N-metilpiperidina. Tal adición puede ser efectuada por ejemplo a temperatura ordinaria o elevada, en caso dado, en presencia de disolventes. Pueden ser introduci-

dos grupos amínicos respectivamente radicales de thioureas por calentamiento de los productos de condensación con aminas, como dietilamina, piperidina, respectivamente compuestos de thiourea que contengan la agrupación atómica $HS-C \begin{matrix} \nearrow N- \\ \searrow N- \end{matrix}$, por ejemplo con thiourea, N-monometil-, N-monoetil-, N-fenil-, N,N'-dimetil-, N,N'-dietilthiourea, monothioibiureta

($NH_2-CO-NH-CS-NH_2$). En la transformación mencionada en último lugar resulta ser ventajosa frecuentemente la presencia de disolventes respectivamente de medios de dilución. Pueden ser introducidos grupos del ácido thiosulfúrico por tratamiento de los productos de condensación indicados con thiosulfato sódico o con otros thiosulfatos a temperatura ordinaria o elevada, en caso dado, en presencia de disolventes como acetona, alcohol.

La capacidad de reacción de los átomos halogenados en los productos de condensación obtenibles según el presente pro



793

cedimiento también puede ser aprovechada de manera que los átomos halogenados lábiles no son sustituidos directamente por grupos que vuelven solubles en agua, sino empleando los productos de condensación de otro modo como productos intermedios en la fabricación de colorantes, medios curativos, etc.

Los productos obtenibles según el presente invento, al ser elegidas convenientemente las materias de partida, pueden ser aplicados, entre otros, en la industria textil, del cuero y papel. Merced a sus propiedades capilaractivas, los productos solubles en el agua que contienen un radical polimolecular alifático o cicloalifático, representan medios de humectación, ablandecimiento, resistentes al agua y espumantes. La solubilidad de los productos de este procedimiento puede ser aumentada por adición de materias hidrotropas, por ejemplo de ureas, tio ureas, además por adición de materias capilaractivas, por ejemplo sales de la dietilaminoetil-oleoilanida.

El interés muy especial de los productos obtenibles según el presente procedimiento reside en su propiedad de que al ser calentados o tratados con medios saponificantes pueden descomponerse, pudiendo desprenderse grupos insolubles. Cuando esta descomposición tiene lugar sobre un substrato, como por ejemplo materias textiles que se componen verbigracia de celulosa o fibras animales, dicho cuerpo insoluble se separa en forma adherente. Según su naturaleza, pueda prestar a la fibra propiedades determinadas valiosas. Bajo éstas se cita la propiedad de ser resistente al lavado, impermeable respectivamente repelente al agua, en caso dado, combinado con blandura y cuerpo especiales, cuya última puede ser aumentada aun por adición de medios de relleno especiales.



Además se puede conseguir una reducción notable de higroscopi-
cidad y un aumento de las propiedades aislantes contra el ca-
lor y la electricidad. Otras propiedades de que puede ser
dotada la fibra con la resistencia contra el arrugamiento,
170 desplazamiento de las fibras textiles, la reducción del bri-
llo, el aumento de la resistencia al agua, la evitación del
encogimiento de las telas y, al tratarse de lana el impedi-
miento de que se efieltre. Por aplicación local del procedi-
miento pueden conseguirse, además, efectos de calandra, mates
175 y de damasto, efectos coloreados que son producidos por la
capacidad de absorción variada de la fibra vis a vis de colo-
rantes. Cuando el procedimiento haya sido aplicado en tex-
tiles coloreados, las propiedades de los tintes como son re-
sistencia a la luz, resistencia al frotamiento, resistencia
180 al lavado, quedan notablemente aumentadas. Estos diversos
efectos pueden ser combinados entre sí. Los productos de
condensación que tienen un radical molecular superior, por
ejemplo un alquilo con 16-18 átomos de carbono, son especial-
mente apropiados para volver los productos textiles repelentes
185 al agua y resistentes al lavado. Para este fin, el material
impregnado y secado es calentado durante corto tiempo, por
ejemplo a 110-140°. En muchos casos, especialmente cuando
se trata de productos de condensación que contienen un radical
de thiourea, se consigue una hidrofobización resistente al lava-
190 do ya después del secado del material a 75-100°.

Cuando las unidades químicas empleadas para la conden-
sación hayan sido colorantes o productos intermedios de co-
lorantes, se hace posible llevar los nuevos productos sobre
la fibra y luego someterlos a la descomposición con lo cual
195 los colorantes o los productos intermedios quedan fijados



14 7795

sobre la fibra, pudiendo, en caso necesario, ser revelador con colorantes.

Los productos del presente procedimiento pueden ser empleados por sí solos o juntamente con otras materias, como sales, especialmente las de ácidos débiles, por ejemplo acetato sódico, formiato de aluminio, además juntamente con hidrocarburo como parafina, disolventes, jabones, materias jabonáceas, coloides protectores, medios de apresto, como urea de metilol, medios de carga, de ablandecimiento, de matización y análogos.

EJEMPLO 1.-

10 partes en peso de metilen-di-amida del ácido esteárico, que puede ser obtenida por ejemplo por calentamiento de amida del ácido esteárico con ácido sulfúrico concentrado y formaldehído en una solución de vinagre glacial, o por calentamiento de amida del ácido metilosteárico con ácidos minerales, se calientan bajo removido durante 5 horas a 90-100° con 20 partes en peso de éter diclorodimetílico o la cantidad correspondiente de éter dibromodimetílico simétrico. El desprendimiento al principio intenso de gas clorhídrico queda entonces terminado, y después de un calentamiento corto con piridina, una prueba resulta soluble en el agua. Después de la extracción del éter diclorico sobrante en el vacío a temperatura del baño de agua, se obtiene el producto de condensación en forma de masa parecida a la cera, fácilmente soluble en disolventes orgánicos que poseen átomos halogenados muy capaces de reaccionar, y que puede ser empleada para las más diversas transformaciones.

15 partes en peso del producto de condensación antes mencionado se mezclan con 15 partes en volumen de acetona y



se añaden poco a poco bajo removido a unos 10° a una suspensión de 3,5 partes en peso de tinaurea finamente pulverizada, en 30 partes de volumen de acetona. Después de un removido durante 2 horas a 10-20°, filtración y eliminación de la acetona en el vacío, se obtiene el producto de condensación en
230 forma de polvo blanco que disuelto en un poco de alcohol y diluido con agua da una solución espumante. Al ser hervida la solución acuosa, ésta se enturbia al cabo de cierto tiempo y la capacidad espumante desaparece poco a poco.

235 El nuevo producto se presta especialmente para volver los productos textiles repelentes al agua y resistentes al lavado. Para ello se puede proceder como sigue :

Se mezclan removiendo 10 partes en peso del producto antes descrito con 10 partes en volumen de alcohol después
240 de lo cual el producto humedecido de alcohol es mezclado con 100 partes en volumen de agua de 70°. Pronto se formará una solución clara que luego es aumentada con agua a 1000 partes en volumen. Después la solución así obtenida es mezclada con 3 partes en peso de acetato sódico; a continuación se fularda
245 (2 pasadas) en dicho baño de tratamiento popelín de algodón teñido de color verdoso (véanse, Schultz, tablas de colorantes, 7ª edición, número 510) con 0,5 % de azul celeste directo. El material prensado a 100 % de abiento en peso es luego secado a 75-100°, con lo cual es conseguida ya una hidrofobación resistente al lavado. La propiedad de ser repelente al
250 agua puede ser mejorada por tratamiento ulterior al calor, por ejemplo durante 4 minutos a 100-140°.

El material de este modo obtenido es de una blandura notable y repelente al agua, cuyas propiedades también resis-
255 ten a un lavado con jabón así como a un lavado con carbono de



tetracloruro.

EJEMPLO 2.-

260 25 partes en peso de metilendibenzamida se introducen bajo removido en 50 partes en peso de éter α, α' -dicloro dimetílico, calentando después a $105-115^{\circ}$. Después de unos 15 minutos se inicia un desprendimiento de gas clorhídrico que al cabo de 16 horas casi ya no es perceptible. El éter diclorodimetílico sobrante es eliminado por destilación en el vacío a $80-90^{\circ}$. Quedan 42 partes en peso de un aceite viscoso rojo pardo. Una prueba de éste, después de calentada con algo de piridina, resulta soluble en el agua.

270 25 partes en peso del producto de condensación descrito, se disuelven en unas 30 partes en volumen de alcohol absoluto y se añaden a gotas a $40-50^{\circ}$ a una suspensión de 12 partes en peso de thiourea en 50 partes en volumen de alcohol absoluto. La thiourea pasa lentamente en solución, y las pruebas hechas resultan casi solubles claro en el agua al cabo de unas 20 horas. El alcohol es extraído por destilación en el vacío a $40-50^{\circ}$; residuo: 40 partes en peso de una masa amarilla quebradiza. El nuevo producto de condensación es soluble en agua fría con turbación opalescente. Al ser hervida la solución por de pronto se vuelve clara y luego separa poco a poco productos insolubles.

N O T A

280 Se reivindica como objeto del presente certificado de adición que se solicita a la patente No. 147.306 : -

285 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal No. 147.306, caracterizadas por tratamiento de metilendiaminas N,N'-diaciladas, que contengan a lo menos un H-átomo ligado con un N-átomo de la metilendiamina, con éteres



γ , α' -dihalogenalquílicos, y transformando a lo menos uno de los átomos halogenados convenientes en el producto de condensación en un grupo que condiciona o aumenta la solubilidad en el agua.

290

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por el empleo de metilendiaminas N,N'-diaciladas que contengan a lo menos un radical polimoleculare alifático o cicloalifático.

295

3.- Mejoras según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizadas por el empleo de metilendiaminas N,N'-diaciladas simétricas con ácidos grasos que contengan a lo menos 10 átomos de carbono.

300

4.- Mejoras según las reivindicaciones 1 - 3, caracterizadas porque los productos de condensación de las metilendiaminas diaciladas y de los éteres α , α' -dihalogenalquilados son tratados con thiourea.

5.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal.

La presente memoria consta de once hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

305

Madrid, a 15 de Enero de 1940 .-

SOCIETAT PARA LA INDUSTRIA QUIMICA EN BASILEA,
p. a.

RAMON GONZALEZ
101

