



P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N 2 0 5 3 2 8

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SALES HIDROSOLU
BLES, INCLUSIVE SALES DE AMONIO CUATERNARIAS, DE NUEVOS PRO
DUCTOS DE CONDENSACION TERNARIOS, BASICOS, ENDURECIBLES", a
favor de la firma suiza, CIBA, Société Anonyme, de Basilea
(Suiza).

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Se ha encontrado que se llega a sales hidrosolubles, inclusive sales de amonio cuaternarias, de nuevos productos de condensación ternarios, básicos, endurecibles, si se transpone juntamente, en cualquier sucesión a)
5. metilolcompuestos de aminotriacinas o urea, o sus éteres, con alcoholes de bajo peso molecular, b) compuestos alifáticos que contienen una cadena de carbono de, a lo menos, 7 átomos-C y un átomo de hidrógeno, apto para la reacción, enlazado con un h tero tomo y, c) aminas primarias, o secundarias, o sus sales hidrosolubles,
 10. o tales aminas terciarias que contienen en la molécula un átomo de hidrógeno, apto para reaccionar, enlazado con un átomo de oxigeno, de azufre, u otro átomo de nitrógeno, no básico, transponiendo seguidamente las bases obtenidas en sales hidrosolubles, inclusive sales de amonio cuaternarias,
 15. siempre que no se haya tomado recurso a sales de aminas pri



arias o secundarias.

X El procedimiento puede llevarse a cabo de modo que se condensa, primero, los compuestos introducidos bajo a), con los mencionados bajo b) y que se transpone el producto de condensación, así obtenido, con los indicados bajo c); o que se copula, primero, los componentes indicados bajo a) y c), transponiendo seguidamente el producto obtenido con los compuestos mencionados bajo b) o, además, de modo que se condensa juntamente los compuestos mencionados bajo b) y c), transponiendo seguidamente el producto de condensación con los indicados bajo a). Finalmente existe dada la posibilidad de llevar todos los tres compuestos, simultáneamente, a transposición.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Como metilolcompuestos de aminotriacinas a que se puede recurrir como componentes reaccionales bajo a), entran en consideración, ante todo, los productos de transposición de formaldehído con 2,4,6-triamino-1,3,5-triacina, de ordinario llamada melamina. Productos de condensación de esta índole pueden contener uno hasta seis grupos metilol, representando generalmente mezclas de diversos compuestos. Además entran en cuenta, metilolcompuestos de tales derivados de la melamina que, aún a lo menos, contienen un grupo amino, por ejemplo, metilolcompuestos de melam, melem, ammelina, ammelida, o de aminotriacinas halógenosubstituídos, como 2-cloro-4,6-diamino-1,3,5-triacina; además metilolcompuestos de guanaminas, como por ejemplo, de benzoguanamina, acetoguanamina, o formoguanamina. Los éteres, a los cuales se ha de tomar recurso, de las metilolaminotriacinas con alcoholes de peso molecular bajo pueden derivarse, por una parte, de los compuestos que acaban de citarse y, por la

- 3 - 205328



otra, de alcoholes alifáticos, como alcohol metílico, o alcohol butílico. Se citan a título de ejemplo, los éteres metílicos de metilolmelaminas con 4-6 grupos metilol, en los cuales 2-6 grupos metilol están eterificados. Tales éteres pueden obtenerse, por ejemplo, por calentamiento de las metilolmelaminas con los alcoholes en presencia de menudas cantidades de ácidos minerales, de modo conocido. Como metilol-compuestos o sus éteres que se derivan de la urea, los cuales pueden utilizarse como componentes reaccionales bajo a), se mencionan la dimetilolurea y el éter dimetílico de la dimetilolurea.

Entre los compuestos alifáticos que presentan una cadena de carbono de, a lo menos, 7 átomos-C y a los que se puede recurrir como componentes reaccionales bajo b), entran en consideración, preponderantemente, tales, en los cuales el átomo de hidrógeno apto para la reacción está enlazado a un átomo de oxígeno, de azufre, o un átomo de nitrógeno, no básico. Los compuestos con un átomo de nitrógeno, no básico, son cuerpos a modo de amida; se citan por ejemplo, amidas a base de amoníaco, o de aminas primarias, como metil-, etil-, dodecil-octadecil-, o ciclohexilamina por una parte, y por la otra, a base de ácidos carboxílicos como ácidos acético, cloroacético, butírico, caprínico, láurico, esteárico, behénico, u oleico; además ureas substituídas, como la monododecilurea; uretanos de la indole como son obtenibles, por ejemplo a base de los ésteres del ácido clorofórmico de alcoholes de peso molecular más elevado con amoníaco, o aminas primarias, como el octadeciluretano; además amidas secundarias, como la dilaurinamida o alquilen- o arilendiaminas N,N'-dialquiladas, por ejemplo, la metilendiestearinamida.

205328



5. Como compuestos que contienen un átomo de hidrógeno ap-
to para la reacción enlazado con un átomo de azufre, han de ci
tarse mercaptanos, como el dodecil- u octadecilmercaptano, ade-
más ésteres de alcoholes de peso molecular más elevado con áci-
dos mercaptocarboxílicos, como el éster del ácido tioglicólico.

10. Como compuestos que contienen un átomo de hidrógeno ap-
to para la reacción, enlazado con un átomo de oxígeno, entran
en consideración ácidos carboxílicos, alcoholes y N-metilolcom-
puestos. Entre los ácidos carboxílicos que presentan una cadena
de carbono de, a lo menos, 7 átomos-C, se mencionan ácido caprí-
nico, láurico, esteárico, benénico, oleico, ricinoleico, o mon-
tánico. Como alcoholes puede tomarse recurso a alcoholes prima-
rios, secundarios, o terciarios, que pueden ser de cadena rec-
tilínea, o bien ramificada, como por ejemplo, el alcohol láurico,
15. alcohol cetílico, alcohol octadecílico, 2-butiloctanol.

Los N-metilolcompuestos que pueden utilizarse para el
presente procedimiento son, de preferencia, N-metilolcompuestos
de amidas o combinaciones a modo de amida, como han sido mencio-
nados más arriba.

20. De los compuestos mencionados que pueden ser empleados
como componentes reaccionales bajo b), son utilizados, de pre-
ferencia, tales que presentan, a lo menos, una cadena de carbo-
no de 16 a 18 átomos-C, particularmente derivados del ácido es-
teárico, del alcohol octadecílico, o de la octadecilamina.

25. Las aminas primarias, o secundarias, que entran en con-
sideración éllas mismas, o sus sales hidrosolubles, como compo-
nentes reaccionales bajo c), pueden pertenecer a las series aro-
mático, hidroaromático, aralifática, heterocíclica o, de pre-
ferencia, alifática. Como aminas alifáticas se recorre, conve-
nientemente, a alquilaminas, dialquilaminas, oxialquilaminas,
30.

- 5 - 205328



bis-(oxialquil)-aminas y N', N'-dialquilalquilendiaminas para la transposición. Son utilizables, tanto representantes con cadena rectilínea, como asimismo ramificada, saturados y no saturados, de dichos compuestos con, por ejemplo, 1-18 átomos-

5.

-C. Entre éstos resultan particularmente apropiados aquellos con cadenas de carbono con 1-4 átomos C. Se citan a título de ejemplo, metilamina, etilamina, propilamina, isopropilamina, butilamina, isobutilamina, alilamina, mono- y dietanolamina, propanolaminas, diisobutilamina, N',N'-dietil-etilendiamina, o dietilentriamina. Pero entran en consideración, asimismo, aminas alifáticas, substituídas en el radical alquilo, como ácidos aminocarboxílicos o -sulfónicos, por ejemplo, alanina, o taurina.

10.

De las aminas hidroaromáticas pueden citarse, por ejemplo, ciclohexilamina, diciohexilamina, o N-metil-ciclohexilamina.

15.

Las aminas aralifáticas se derivan, de preferencia, de la bencilamina, citándose la misma bencilamina y sus derivados, substituídos en el núcleo, por ejemplo, halógeno, grupos alquilo, o alcoxi.

20.

Las aminas aromáticas pueden ser mono- o polinucleares y, eventualmente, substituídas aún ulteriormente. De preferencia se utiliza anilina y sus productos de substitución nuclear, como por ejemplo o- u p-toluidina, diversas cloroanilinas, o- u p-anisidina, y otras. Pero también se puede tomar recurso a naftilaminas como la alfa- o beta-naftilamina y sus productos de substitución nuclear para la transposición conforme al invento.

25.

Las aminas heterocíclicas utilizables pueden contener uno o varios heteroátomos. Se mencionan piperidina, alfa-picolina, morfolina, pirrolidina, imidazol, bencimidazol, 2-amino-tiazol, 5-aminotetrazol, y tetrahidroquinolina.

30.

205328



Como sales de las aminas primarias, o secundarias, con viene recurrir a las de los ácidos inorgánicos, u orgánicos, or dinarios.

Las aminas terciarias que contienen un átomo de hidró

5. geno, apto para reaccionar, engarzado con un átomo de oxígeno, azufre, u otro, no básico, de nitrógeno y que, igualmente son utilizables como componentes bajo c), pertenecen, de preferencia, a la serie alifática. Entran en consideración alcanolaminas terciarias, como trietanolamina, dietil-etanol-amina, tripropanolamina, beta-oxietilmorfolina, además productos de condensación de tales alcanolaminas con poliglicoles u óxidos de alquileo, además, ésteres parciales de tales alcanolaminas con ácidos carboxílicos, como el monoéster del ácido trietanolaminoesteárico, productos de transposición etéreos de alcanolaminas con N-metilolamidas, por ejemplo, los productos de transposición de 1 mol de trietanolamina con 1 o dos moles de N-metilolamida del ácido esteárico. Los compuestos que presentan, además del átomo de nitrógeno, terciario, aún otro átomo de nitrógeno, no básico, se derivan preponderantemente de poliaminas alifáticas que, además de, a lo menos, un grupo amino terciario, contienen otro primario, que está acilado. Un compuesto de esta índole es, por ejemplo, la N',N'-dietil-etilendiamina, acilada con ácido esteárico.
- 10.
- 15.
- 20.

25. En vez del empleo de compuestos individuales que han sido relacionados, como componentes reaccionales para el presente procedimiento, bajo a), b), y c), se puede tomar recurso, desde luego, asimismo, a mezclas de varios de tales compuestos.

30. La preparación de los nuevos productos de condensación ternarios, tiene lugar en parte bajo empleo de procedimientos conocidos, particularmente para la síntesis de los productos intermedios binarios. La preparación de productos de condensación

- 7 -



- a base de los componentes a) y b), se dilucida a base de la transposición de metilolaminotriacinas, o sus ésteres, que se derivan de alcoholes de peso molecular inferior, y de N-metilolamidas de ácidos carboxílicos. Se puede, por ejemplo, calen
5. tar las materias de partida en presencia de medios de condensación, como ácido bórico, a 50-100°, a cuyo efecto conviene eliminar de la mezcla reaccional, el oxígeno volátil (agua o alcoholes de peso molecular inferior) que se origina en el curso de la transposición, por aplicación de presión disminuí
10. da. Si se emplea en esta transposición derivados de la aminotriacina con grupos metilol libres, como materias de partida, entonces resulta aún más conveniente, aplicar con la transposición un disolvente auxiliar, como benzol, o toluol, el cual lo hace posible, eliminar el agua reaccional de la mezcla reaccio
15. nal, de un modo continuo, como mezcla azeotrópica. Se puede proceder, por ejemplo, de manera que se efectúa la transposición en el punto de ebullición del disolvente auxiliar, haciendo pasar el destilado condensado en el refrigerante de reflujo, antes de su retorno en el recipiente reaccional, a través de un
20. separador de agua que retiene el agua desdoblada. De modo semejante pueden transponerse, en lugar de las N-metilolaminas, asimismo, los ácidos carboxílicos, amidas del ácido carboxílico, y alcoholes que entran en consideración como componentes reaccionales bajo b).
25. La transposición de tales productos intermedios con el componente reaccional c), o sea, las aminas, tiene igualmente lugar, convenientemente, a temperatura aumentada, de preferencia, a temperaturas de más allá de 100°, por ejemplo 120-150°. Los componentes reaccionales, pueden ser fundidos de modo senc
30. cillo, o se los transpone en presencia de un disolvente inerte

205328

118



orgánico. Puede ser conveniente, efectuar la reacción bajo presión disminuída, pudiendo al efecto ser separados de la mezcla reaccional los productos fácilmente volátiles que se van originando, como agua y los alcoholes de peso molecular inferior. Si llegan a transposición aminas fácilmente volátiles, como por ejemplo, la dimetilamina, etilamina, o morfolina, entonces conviene operar a presión ordinaria o, incluso, a presión aumentada en un recipiente cerrado.

5.

De modo similar se procede, asimismo, si se transpone, primero, los componentes reaccionales a) y c) y se condensa el producto intermedio obtenido con el componente b); o, si se prepara, primero, un producto de condensación a base de los compuestos bajo b) y c), condensando éste ulteriormente con el componente a), o si todos los tres componentes llegan simultáneamente a transposición.

10.

15.

La relación molar entre los componentes que llegan a aplicación depende, preponderantemente, del número de grupos metilol, o de grupos de éter metilbólico que existan en el componente a). Con ventaja son transpuestos sobre 1 mol de un compuesto bajo a), 1-2 moles de un compuesto bajo b) y 1 mol de un compuesto bajo c).

20.

Los nuevos productos, obtenibles con arreglo a las sucesiones reaccionales descritas, representan cuerpos céreos que resultan insolubles en agua, siendo no obstante hidrosolubles en forma de sales. La transposición de las bases libres en las sales hidrosolubles, sales de amonio cuaternarias inclusive, que sigue a la condensación, en tanto que al efecto no hayan sido utilizadas sales de aminas primarias o secundarias, tiene lugar de acuerdo con métodos, de suyo conocidos. Para la formación de sales puede tomarse recurso a ácidos inorgánicos u or-

25.

30.

- 9 -

205328



- gánicos. Convenientemente se emplean ácidos carboxílicos de peso molecular bajo, como ácido propiónico, ácido glicólico, ácido fórmico y, particularmente, ácido acético. También resulta posible transponer los productos de condensación ternarios, siempre que presenten un grupo amino secundario, por alquilización, o aralquilación, en sales hidrosolubles de aminas terciarias o de tales con un grupo amino terciario en la sal de amonio cuaternaria. Para esta transposición se prestan, por ejemplo, el sulfato de dimetilo, o el cloruro de bencilo.
- 5.
10. Las sales hidrosolubles, obtenibles según el presente hvento, pueden emplearse, si han sido obtenidos a base de apropiadas materias de partida, entre otras como materias auxiliares, por ejemplo, en las industrias textil, del cuero y papelera. Pueden llegar a aplicación, como medios para hacer hidrorrepelente, además, como medios para disminuir el arrugado o encogerse al lavar y, particularmente, como emolientes. Sobre la lana se puede lograr con productos apropiados, accesibles según el invento, interesantes efectos de apresto, particularmente una marcadamente aumentada solidez al encogimiento, en combinación con un agradable tacto blando.
- 15.
20. ~~X~~ La aplicación de los productos accesibles según el presente procedimiento puede tener lugar de modo que se trata los materiales a refinar, de preferencia textiles, con soluciones, convenientemente soluciones acuosas, de las sales de los productos de condensación ternarios, calentándolos eventualmente a temperaturas más altas.
- 25.
30. Para el apresto de la lana se puede tratar el material, por ejemplo, con una solución acuosa a un 5-10 por ciento de una sal de un producto según el procedimiento, secar a temperatura baja y, seguidamente, calentar algún tiempo, por ejemplo, duran

205328



te 2 horas a 80-90°. De este modo se logra, con productos conforme al procedimiento que contienen un radical alifático con aproximadamente 16-18 átomos-C, aprestos particularmente valiosos.

5. Para el apresto de materiales celulósicos, como algodón o seda artificial a base de celulosa regenerada, se puede calentar los materiales impregnados con soluciones acuosas de sales de productos adecuados según el procedimiento, ventajosamente en presencia de ácido excedente, como ácido fórmico, después del prensado o exprimido, sin secado intermedio, por ejemplo, a 100-150°. Productos según el procedimiento con un radical alifático de, aproximadamente, 16-18 átomos-C proporcionan según esta modalidad de aplicación al material tratado un apresto hidrorrepelente que resulta ampliamente sólido al lavado. A los baños destinados para el logro de un apresto hidrorrepelente pueden adicionarse sales de aluminio hidrosolubles, por ejemplo, triformiato de aluminio, además compuestos de circonio, por ejemplo, sales de circonio o salmueras de dióxido de circonio hidratado, además dispersiones de parafina. Del mismo modo se puede dar a los textiles también un tacto blando. Para obtener un apresto hidrorrepelente se utilizan generalmente, de los productos de condensación 10-80 g/ l del baño de fulardado, mientras que basta para conseguir un tacto suave con cantidades mucho menores, por ejemplo, de un 0,1 por ciento referido al peso del tejido.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- Los productos de procedimiento pueden ser utilizados solos o, como en parte ya se ha indicado, juntamente con otras sustancias, como sales, particularmente tales de ácidos débiles, por ejemplo, acetato sódico, acetato de aluminio, además juntamente con hidrocarburos, como parafina, disolventes, meti
- 30.

~~11~~- 205328

11 SEP



lalamidas, coloides protectores, agentes de apresto y deslus
trado, como metilolureas, medios de carga emolientes y simila
res, a cuyo efecto han de determinarse, no obstante, estas adi
ciones, de modo que no provocan ninguna precipitación de los
5. productos de procedimiento de las soluciones de sus sales.

En los ejemplos siguientes, significan partes, en tan
to no se indica otra cosa, partes en peso. La relación de parte
en peso a parte en volumen es la misma que la entre el kilogra
mo y el litro. Para las indicaciones de temperatura se utiliza
10. la escala de Celsius.

EJEMPLO 1.

Una mezcla de 15 partes de trietanolamina y 90 partes
de un éster fundido a base de metilolmelamina metilizada y
ácido esteárico, cuya obtención es descrita abajo, es calenta
25. da bajo agitación con presión disminuída (10-20 mm), durante
una hora a 115-120°, hasta que una prueba sacada del recipien
te reaccional resulta soluble en ácido acético tibio, diluído.
Seguidamente es amasada la fusión a 70-80° con 7 partes de áci
do acético glacial. Se obtiene un producto amarillento, céreo
20. y hidrosoluble, que al ser agitado con aproximadamente la doble
cantidad de agua caliente adopta consistencia pastosa.

El éster a base de la metilolmelamina metilizada y
del ácido esteárico, fué preparado de modo análogo a los éste
res descritos en la memoria de patente suiza nº 251.642, Pero,
25. al efecto fué utilizado como material de partida una metilomela
mina metilizada, que solo se distingue del éster metílico de
metilolmelamina, descrito en el último párrafo del ejemplo
de la memoria de patente citada, por el detalle que el jarabe
obtenido después de la condensación, filtrado y concentrado a
30. un más o menos 99 por ciento, no es recogido en benzol, sino

205328



que fué filtrado en caliente, con la finalidad de eliminar la sal restante.

5. 1 parte de éste éster metílico de metilolmelamina es calentada con aproximadamente 1,3 partes de ácido esteárico a una presión de 10-20 mm tanto tiempo a 180-200°, hasta que la cifra de acidez del producto haya descendido a 5-8.

EJEMPLO 2.

10. Un producto de condensación semejante como fué descrito en el ejemplo 1, es obtenido, si se emplea, en lugar de trietanolamina, 10,4 partes de dietilentríamina, llevando a cabo la reacción con una presión de 40-50 mm.

EJEMPLO 3.

15. Si se procede de modo análogo al ejemplo 1, pero bajo empleo de 11,6 partes de N', N'-dietil-etilendiamina, a cuyo efecto se trabaja con una presión de 640 mm., entonces es obtenida una masa cerosa, blanda, de un color amarillo claro, que se disuelve en agua caliente.

20. Si se amasa 98 partes del producto de condensación básico, no neutralizado con ácido acético, obtenible conforme al párrafo anterior, 40-45°, con 13 partes de sulfato de dimetilo, recién destilado, se obtiene un producto ceroso que resulta soluble en agua con reacción neutra.

25. Si se amasa 98 partes del producto de condensación básico, no neutralizado con ácido acético, obtenible según el párrafo 1, a 90-95°, durante 4 horas con 13 partes de cloruro de bencilo, entonces se obtiene un producto que resulta soluble en agua caliente, formando soluciones opalescentes.

EJEMPLO 4.

30. Una mezcla de 15 partes de trietanolamina y 90 partes de un producto de condensación fundido a base de metilolmelami

✓ 3 - 205328



na metilizada y amida del ácido N-metilolesteárico, cuya preparación se describe más abajo, son calentadas bajo agitación con una presión de 10-20 mm. durante 1 hora a 115-120°. El producto así obtenido que se disuelve en ácido acético caliente, diluido, es mezclado a 90° con 7 partes de ácido acético glacial y la mezcla es bien agitada durante 1 hora. Se obtiene, después de haber enfriado, una masa cerosa, hidrosoluble.

5. El producto de condensación a base de la metilolmelamina metilizada y la amida del ácido N-metilolesteárico es preparado por calentamiento de una mezcla de 60 partes de amida del ácido N-metilolesteárico y 39 partes del éter metílico de metilolmelamina, mencionado en el ejemplo 1, a 115-120°, durante 1-2 horas con una presión de 10-20 mm. Se obtiene una masa cerosa, dura, claramente soluble en parafina, que en baño maría hirviente aún no se funde.

EJEMPLO 5.

10. Se procede según el ejemplo 4, pero se substituye de modo análogo a ejemplo 3, la trietanolamina por 11,6 partes de N',N'-dietiletildiamina. Se obtiene una masa cerosa, de color amarillo claro que es soluble en agua caliente.

EJEMPLO 6.

15. 15 partes de trietanolamina y 39 partes del éter metílico de metilolmelamina, mencionado en el ejemplo 1, son calentadas con una presión de 10-20 mm. durante 1 hora a 115-120°. Seguidamente son adicionadas a 115-120°, bajo agitación, 60 partes de amida del ácido N-metilol-esteárico en pequeñas porciones. Después de que todo haya quedado fundido, es disminuída la presión en el recipiente reaccional a 10-20 mm. y la fusión es intensivamente agitada durante 1 a 2 horas a 115-120°. 25. Seguidamente son agregadas 7 partes de ácido acético glacial a 30.

205328



90-95° y la fusión es agitada 1 hora a 80-90°, con presión atmosférica. El producto de condensación obtenido presenta propiedades como el que fué obtenido según el ejemplo 4.

EJEMPLO 7.

5. 15 partes de trietanolamina y 90 partes de un producto de condensación a base de amida del ácido N-metilol-esteárico y de un producto de esterificación presentando aproximadamente tres grupos metoxi, a base de hexametilolmelamina y metanol, preparado según el ejemplo 1, de la memoria de patente suiza nº 268.532, son calentadas, tan pronto que todo haya quedado fundido, bajo agitación con una presión de 10-15 mm durante 3 horas a 115-120°. Es obtenida una fusión viscosa que puede ser pulverizada después de su solidificación total, y que resulta claramente soluble en ácido acético caliente, diluido.

15.

EJEMPLO 8.

20. En una caldera reaccional son fundidas 27 partes de ácido esteárico técnico y 36 partes de la metilolmelamina altamente metilizada, mencionada en el ejemplo 1, y calentadas con una presión inicial de 20-50 mm. según la formación de espuma en dos horas a 190-200°. Después de agitar una hora a esta temperatura, se deja enfriar a 120°, agregando 30 partes de amida del ácido N-metilol-esteárico. Después de la fusión de la metilolamida es intensivamente agitado durante una hora con una presión de 10-20 mm. El producto que al enfriarse se convierte por solidificación en una masa cerosa, funde en baño maría caliente y se disuelve de un modo claro en parafina. El producto de condensación, obtenido de esta manera, puede ser condensado de modo análogo a ejemplo 1, con, por ejemplo, 15 partes de trietanolamina, en cuya operación, después de la transposición en la sal presentando acidez acética es obtenida una masa solu
- 25.
- 30.

- 15 - 205328



ble en agua caliente.

EJEMPLO 9.

5. Si se procede, exactamente de acuerdo con el ejemplo 4, utilizando al efecto, no obstante, en vez de las 60 partes de amida del ácido N-metilolesteárico, 68 partes de N-metilolacta deciluretano, preparado a base de octadeciluretano y formaldehído según métodos conocidos, es obtenida una masa c \acute{e} rea y blanca, f \acute{a} cilmente soluble en agua caliente.

EJEMPLO 10.

10. En una caldera reaccional son calentadas 39 partes del \acute{e} ter metilico de metilolmelamina, mencionado en el ejemplo 1, y 182 partes de un producto de condensaci \acute{o} n, preparado a base de 2 moles de \acute{a} cido este \acute{a} rico t \acute{e} cnico y un mol de dietilentriammina, en el vacio con una presi \acute{o} n de 10-20 mm durante 1 1/2 hora, bajo agitaci \acute{o} n intensiva, a 115-120 $^{\circ}$. Se obtiene una masa quebradiza, de coloraci \acute{o} n ligeramente amarillenta, que en para 15. fina fundida es claramente soluble y que se disuelve muy bien en \acute{a} cido ac \acute{e} tico caliente, diluido.

20. Si el producto de condensaci \acute{o} n b \acute{a} sico es fundido en ba $\~{n}$ o maria hirviente y amasado con 20 partes de \acute{a} cido ac \acute{e} tico glacial y, seguidamente, con m \acute{a} s o menos la doble cantidad de agua caliente, se obtiene, al enfriarse, una pasta diluible con agua caliente.

EJEMPLO 11.

25. Productos de condensaci \acute{o} n que presentan propiedades similares que el que se describe en el ejemplo 10, pueden ser obtenidos conforme al procedimiento del ejemplo 10, asimismo, si encuentra aplicaci \acute{o} n una cantidad m \acute{a} s peque $\~{n}$ a del producto de condensaci \acute{o} n a base de 2 moles de \acute{a} cido este \acute{a} rico y 1 mol de 30. dietilentriammina, por ejemplo, 120 partes, o solamente 60 par-

205328



tes.

EJEMPLO 12.

5. En una caldera reaccional es fundida una mezcla de 60 partes del producto de condensación, mencionado en el ejemplo 10, a base de 2 moles de ácido esteárico y 1 mol de dietilentriammina y 15 partes de éter dimetilico de dimetilolurea, y evacuada la caldera conforme a la formación de espuma, hasta una presión de 10 - 20 mm., bajo simultánea agitación y calentamiento a 115-120° durante 30 minutos. La masa solidificada, pulverizable, puede ser disuelta fácilmente en ácido acético caliente, diluido.

EJEMPLO 13.

15. 27 partes de ácido esteárico técnico y 15 partes de trietanolamina son calentadas en corriente de nitrógeno tanto tiempo a 180-200°, hasta que una prueba de la fusión resulta claramente soluble en ácido acético caliente, diluido. Seguidamente son añadidas a 120°, 36 partes del éter metilico de metilolmelamina, mencionado en el ejemplo 1, y la mezcla reaccional es agitada durante 2 horas en el vacío con una presión de 30 mm., a 115-120°. Entonces se agregan aún 30 partes de amida del ácido N-metilolesteárico, siendo tratada la fusión tanto tiempo a 115-120° con presión disminuida de 30 mm., hasta que una prueba se disuelve totalmente en ácido acético caliente, diluido, lo cual ordinariamente sucede al cabo de una hora. Se deja enfriar la fusión, seguidamente, a 90°, adicionando 6,5 partes de ácido acético glacial. Después de una buena agitación a fondo de una hora, se obtiene una masa cerosa que se disuelve en agua caliente.

EJEMPLO 14.

30. Bajo una presión de 30 mm son fundidas 30 partes de

17. 205328



5. amida del ácido N-metilol-esteárico, 0,5 partes de carbonato sódico seco, pulverizado, y 15 partes de trietanolamina, y calentadas durante 2 horas a 110°. Seguidamente resulta la fusión soluble en ácido acético diluido. Es mezclada con 36 partes del éter metílico de metilolmelamina, mencionado en el ejemplo 1, y la mezcla es calentada ulteriormente en el vacío a 120°. Al cabo de 2 horas son añadidas otros 30 g de amida del ácido N-metilolesteárico, continuándose la agitación hasta que una prueba resulta soluble en ácido acético diluido. Si esto tiene lugar, se hace enfriar a 90°, adicionando 6 partes de ácido acético glacial. Después de una hora de agitación posterior a presión atmosférica, se deja solidificarse la fusión en una masa cerosa que se disuelve en agua caliente.

15. Si el producto de condensación básico, no neutralizado con ácido acético, obtenible conforme al párrafo precedente, es amasado a 70-80° con 13 partes de sulfato de dimetilo, recién destilado, se obtiene una masa cerosa que es soluble en agua caliente de reacción tanto ácida como alcalina.

20. Si el producto de condensación básico, no neutralizado con ácido acético, obtenible con arreglo al párrafo 1, es amasado con 13 partes de cloruro de bencilo durante 4-6 horas a 85-105°, se obtiene un producto que resulta soluble en agua caliente.

25. Las sales de amonio cuaternarias, antes descritas, pueden ser empleadas como emolientes. El suavizado del tacto obtenible en la seda artificial viscosa es sólida al lavado, si se trata el material en presencia de un catalizador ácido, calentando el material secado durante 5 minutos a 145°.

EJEMPLO 15.

30. En una caldera reaccional son fundidas 14 partes de

205328



5. N-oxietilmorfolina, y 90 partes de éster mencionado en el ejemplo 1, en el párrafo 2, a base de metilolmelamina metilizada y ácido esteárico, y calentadas bajo agitación con una presión de 20-30 mm., a 120°. Al cabo de 3-4 horas resulta una prueba sacada del recipiente reaccional, soluble en ácido acético caliente, diluido. Entonces se adiciona a gotas en la fusión enfriada a 60°, 13 partes de sulfato de dimetilo neutro, recién destilado, después de lo cual se agita aún posteriormente el producto 1 hora a 50-60°. La fusión viscosa se convierte por solidificación después del enfriamiento total en una masa dura, cerosa, de un color amarillo claro, que resulta soluble en agua caliente.

EJEMPLO 16.

15. En un matraz son fundidas 56 partes de ácido graso de coco y 55 partes de la metilolmelamina altamente metilizada, mencionada en el ejemplo 1, y calentadas bajo agitación y una presión de, al principio, 10-50 mm, conforme a la formación de espuma, en dos horas, a 195-200°. Después de una agitación de dos horas a esta temperatura, se deja enfriar la fusión a 120°, adicionando 22,5 partes de trietanolamina. El material reaccional es calentado entonces durante 1 1/2 horas a 115-120°, con 10-15 mm de presión. Después de amasada la fusión con 9 partes de ácido acético glacial a 80°, se obtiene un aceite hidrosoluble pardo rojizo, claramente transparente.

EJEMPLO 17.

25. 30 partes de acetato de piperidina y 90 partes de un producto de condensación a base de metilolmelamina metilizada y amida del ácido N-metilolesteárico, cuya preparación fué descrita en el segundo párrafo del Ejemplo 4, y 12 partes de dioxano, son calentadas durante 2 horas bajo agitación a 120°. Después de la separación del disolvente por destilación, bajo pre

19- 205328



sión disminuída, representa el producto reaccional una masa cérea.

Una prueba del nuevo producto de condensación suministra después de mezclado con poco etanol en el calor después de la adición de agua caliente, una solución opalescente que, después de la adición de poco ácido acético, se hace clara como el agua y que forma enérgicamente espuma al sacudir. De esta última se grega hidróxido sódico la base libre, en forma de copos, la cual es disuelta otra vez al acidular.

10. EJEMPLO 18.

En el vacío (10-15 mm de presión) son fundidas 66 partes de amida del ácido N-metilolesteárico y 15 partes de trietanolanina, y calentadas durante 2 horas bajo agitación a 110°. Seguidamente resulta soluble la fusión en ácido acético diluido. Es mezclada con 16 partes de éter dimetilico de dimetilolurea y la mezcla es calentada durante 1 hora en el vacío a 120°. Seguidamente es amasada la fusión a 75-85° con 6 partes de ácido acético glacial. Se obtiene un producto amarillento, céreo y soluble en agua.

20. EJEMPLO 19.

Gabardina de algodón es fulardado a aproximadamente 100% de aumento de peso, en un baño acuoso de 60-65°, que contiene 9 partes de agua, 0,1 parte de cloruro amónico, 0,1 partes de ácido fórmico al 85 por ciento, y 0,8 partes de la emulsión, descrita abajo. Seguidamente es secado el tejido a 80° y luego, posteriormente, tratado durante 5 minutos a 120-150°. El tejido tanto sin lavar, como lavado, presenta buenas propiedades hidrorepelentes.

30. La emulsión utilizada en este ejemplo puede prepararse del modo siguiente:

205328



5. Se funde a 90-95°, 40 partes del producto obtenible según el ejemplo 1, y juntamente 40 partes de parafina; seguidamente se emulsiona bajo enérgica agitación, por adición de 80 partes de agua de 60-70°. La emulsión es ulteriormente agitada hasta que la masa haya adoptado temperatura interior.

EJEMPLO 20.

10. Se procede de modo análogo al ejemplo 19, pero utilizando un baño que contiene 9 partes de agua, 0,1 parte de cloruro amónico, 0,1 parte de ácido fórmico al 85 por ciento, y 0,1-0,8 partes de uno de los productos de condensación obtenibles con arreglo a los ejemplos 1, 4, 6 y 8-12. De este modo se obtiene una gabardina de algodón que presenta un apresto hidrorrepelente bueno, que aún persiste después de un lavado de ebullición con 5 g/l de jabón y 2 g/l de sosa.

EJEMPLO 21.

15. Seda viscosa artificial es tratada durante 30 minutos a 20-30° con una relación de baño de 1:30, en un baño que contiene un 0,1 - 1 por ciento de un producto de condensación obtenible según los ejemplos 1-14 y un 1 - 4 por ciento de cloruro amónico (ambos referidos al peso de hilo). Seguidamente es secado a 80° y endurecido a una temperatura algo más alta. Se obtiene una seda viscosa artificial con un tacto suave, muy bueno, que aún persiste después de un lavado (1/4 de hora a 90° en un baño que contuvo 2 g/l de la sal disódica del ácido 2-heptadecil-N-benzimidazol-disulfónico, y 1 g/l de amoníaco al 25 por ciento).

20. La invención, dentro de su esencialidad, podrá llevarse a la práctica en otras variantes de realización que difieran en detalle de las indicadas a título de ejemplo, pudiendo emplear los medios y aparatos más adecuados, las proporciones, tiempos y temperaturas, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu del invento.

25.

30.

21- 205328



N O T A

Hecha la descripción del presente invento, se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

- 1ª.- Procedimiento para la preparación de sales hidrosolubles, inclusive sales de amonio cuaternarias, de nuevos productos de condensación ternarios, básicos, endurecibles, caracterizado porque se transpone entre sí, en cualquier sucesión,
5. a) metilolcompuestos de aminotriacinas o urea, o sus éteres, con alcoholes de peso molecular inferior, b) compuestos alifáticos que contienen una cadena de carbono con, a lo menos, 7 átomos-C, y un átomo de hidrógeno apto para reaccionar, enlazado con un hétéroátomo, y c) aminas primarias o secundarias, o sus sales hidrosolubles, o tales aminas terciarias que contienen en la molécula un átomo de hidrógeno apto para reaccionar enlazado con un átomo de oxígeno, de azufre, u otro átomo de nitrógeno, no básico, transponiendo, seguidamente, las bases obtenidas, en sales hidrosolubles, inclusive sales de amonio cuaternarias, en tanto que no se haya tomado recurso a sales de aminas primarias, o secundarias.
- 10.
- 15.
20. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se condensa los compuestos indicados en la reivindicación 1ª, bajo a), primero, con los indicados bajo b), transponiendo el producto de condensación, así obtenido, con los indicados bajo c).
25. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracte

205328



rizado porque se condensa los compuestos indicados en la reivindicación 1ª, bajo a), primero con los indicados bajo c) y que se transpone el producto de condensación, así obtenido, con los indicados bajo b).

5. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se condensa los productos indicados en la reivindicación 1ª, bajo b), primero con los indicados bajo c) y que se transpone el producto de condensación, así obtenido, con los indicados bajo a).
10. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se transpone simultáneamente los compuestos indicados en la reivindicación de patente 1, bajo a), b) y c).
15. 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones de patente 1ª a 5ª, caracterizado porque se parte de metilolmelaminas o de los éteres de las mismas, con alcoholes de peso molecular inferior.
20. 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque se utiliza un éter hexametilico de hexametilolmelamina.
25. 8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 7, caracterizado porque se emplea como combinaciones que fueron mencionadas en las reivindicaciones 1, bajo b), aquellas con una cadena de carbono con 16-18 átomos-C.
30. 9ª.- Procedimiento según las reivindicaciones de patente 1-8, caracterizado porque se emplea la N-metilolamida del ácido esteárico.
- 11ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-10ª, caracterizado porque se utiliza aminas alifáticas primarias, o secundarias, como compuestos que fueron mencionadas en la reivindicación de patente 1, bajo c).

205328



12ª.- Procedimiento según las reivindicaciones de patente 1ª-10ª, caracterizado porque se utiliza como amina terciaria de la índole mencionada en la reivindicación de patente 1, bajo c), la trietanolamina.

5. 13ª.- Procedimiento para la impregnación de materiales orgánicos, caracterizado porque se satura éstos con soluciones de las sales conforme a la reivindicación de patente 1, secándolos y sometiéndolos a un tratamiento térmico.

10. 14ª.- Procedimiento para el suavizado o para hacer hidrorrepelentes textiles, caracterizado porque se satura éstos con soluciones de las sales según la reivindicación de patente 1, secándolos y sometiéndolos a un tratamiento térmico.

15. 15ª.- Procedimiento para la preparación de sales hidrosolubles, inclusive sales de amonio cuaternarias, de nuevos productos de condensación ternarios, básicos, endurecibles.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de veintitrés hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara, acompañadas de un juego de documentación reglamentaria.

20. Madrid, a 10 de septiembre de 1952.

p.a.

ISLAN MIRALL