



ENE. 1965

308239

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

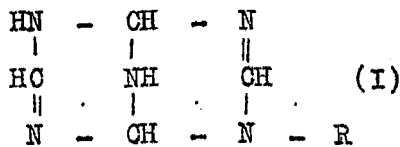
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 2,4,6,8,9-PEN-
TAAZA-BICICLO- $\sqrt{3.3.17}$ -NONA-2,6-DIENOS", a favor de la firma
suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha descubierto que a base de diciandiamida, sa-
les amónicas y formaldehido pueden prepararse compuestos bi-
cíclicos dotados de valiosas propiedades técnicas. Objeto del
invento que aquí se expone es un procedimiento para la prepa-
5. ración de 2,4,6,8,9-pentaaza-biciclo- $\sqrt{3.3.17}$ -nona-2,6-dienos
de la fórmula general

10.





308239

en que

- R es hidrógeno o un radical alifático, cicloalifático, aromático o heterocíclico, en ocasiones substituido, procedimiento que se caracteriza por hacerse reaccionar en solución ácido-acuosa una sal de un compuesto básico de la fórmula general
- 5.



en que

- R es hidrógeno o un radical alifático, cicloalifático, aromático o heterocíclico, en ocasiones substituido, con diciandiamida y formaldehído, a temperaturas superiores a 65° C, siendo la proporción molecular entre la diciandiamida y la sal del compuesto de la fórmula $R-NH_2$ de 1:0,8 a 1:1,3 y siendo la proporción molecular entre la diciandiamida y el formaldehído de 1:1,8 a 1:2,3.
- 10.
- 15.

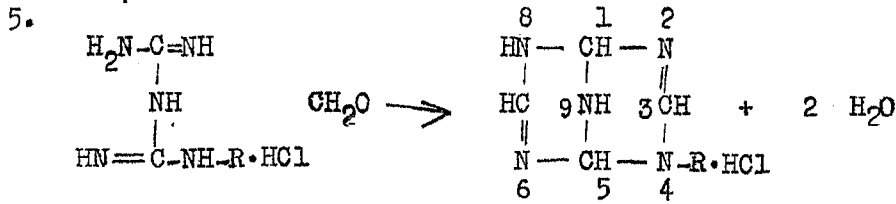
- Como compuestos básicos de la fórmula general H_2N-R son aptas las monoaminas alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas y heterocíclicas, como por ejemplo el amoníaco, la metilamina, la etilamina, la etanolamina, la alilamina, la n-propilamina, la n-butilamina, la isobutilamina, la amilamina, la estearilamina, la oleilamina, la ciclohexilamina, la anilina, el p-aminofenol, la aminopirimidina o la aminopiridina, Las aminas se utilizan en forma de sus sales solubles en agua, por ejemplo en forma de sales de ácidos orgánicos, como el
- 20.



1907

3 0 8 2 3 9

ácido fórmico o el ácido acético, o preferentemente de sales de ácidos minerales fuertes, como el ácido clorhídrico o el ácido sulfúrico. Se emplea con preferencia el cloruro amónico. La formación del sistema de anillo bicíclico puede explicarse



10. Producto de adición de $\text{NH}_2-\text{R}\cdot\text{HCl}$ a la dician- diamida

R = hidrógeno o un radical alquílico, cicloalquílico, arílico o heterocíclico, en ocasiones substituído.

Los nuevos productos bicíclicos son bases fuertes.

En la forma de sales resultan muy estables en solución acuosa.

Se distinguen por dos máximos de absorción característicos en

15. 208 y 242 milimicras. Por la ecuación reaccional expuesta antes resulta evidente que la condensación de 2 moles de formaldehído con el producto de adición de 1 mol de una amina secundaria a 1 mol de diciandiamida no puede conducir a un sistema bicíclico conforme a la fórmula I. Para que se forme el cierre

20. de anillo de los átomos 2, 3 y 4, falta en el átomo de nitrógeno 4, en el caso de las aminas secundarias, el átomo de nitrógeno. La condensación de 2 moles de formaldehído con 1 mol de diciandiamida y 1 mol de dibutilamina o respectivamente 1 mol de dietanolamina da, como era de esperar, un espectro de



308239

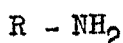
absorción que no concuerda con el citado sistema bicíclico.

5. El nuevo compuesto bicíclico a base de 1 mol de dicianidamida, 1 mol de NH_4Cl y 2 moles de CH_2O forma con solución 0,1-n de cianuro potásico, a 60-70° C, un colorante amarillo cuyo máximo de absorción se halla en 472,5 milimicras, El coeficiente medio de absorción es de 9,92 por 1 g de sustancia en 1000 cc. Esta reacción cromática es específica; los compuestos que siguen no forman con el cianuro potásico este colorante: dicianidamida, dicianidamidina, nitrato de biguanida, nitrato de guanidina, biuret, urotropina, formaldehído y cloruro amónico.
- 10.

- Los compuestos bicíclicos de la fórmula general I se obtienen en forma de solución acuosas. La viscosidad de las soluciones al 50% es a 20° C, según el contenido de metanol del formaldehído utilizado, de 0,8 a 1,5 Stokes. Mediante la evaporación del agua se obtienen productos que, según las materias de partida que se han elegido, presentan un punto de fusión entre 185 y 215° C. Los productos preparados según este invento son de peso molecular bajo y no están cruzados.
- 15.
- 20.

Tiene particular importancia la proporción molecular en que se utilizan las materias de partida. Por 1 mol de dicianidamida deben emplearse de 0,8 a 1,3 moles de la sal del compuesto básico de la fórmula general

25.





- y 1,8 a 2,3, preferentemente 1,8 a 2,2 moles de formaldehído
- Se ha descubierto, verbigracia, que el compuesto bicíclico de la fórmula I se obtiene en menor cantidad si, con empleo de 1 mol de diciandiamida y 2 moles de formaldehído, se utilizan
5. menos de 0,8 moles o más de 1,3 moles de la sal del compuesto R-NH₂. Si por 1 mol de la sal del compuesto R-NH₂ y 1 mol de diciandiamida se usa menos de 1,8 moles o más de 2,3 moles de formaldehído, el compuesto bicíclico de la fórmula I se obtiene también en menor cantidad.
10. Al principio de la reacción se produce por breve tiempo un descenso de temperatura y luego, a causa de la reacción exotérmica, la temperatura sube hasta unos 50 a 80° C. Para la preparación del compuesto bicíclico de este invento es importante que no se abandone a sí misma ni se enfríe la masa
15. sa de la reacción, sino que, mediante la aportación de calor, se mantengan temperaturas de 65° C, y preferentemente de 65 a 95° C, durante 1/2 hora a 3 horas. Si por enfriamiento o con otras medidas se realiza la reacción a temperaturas inferiores a 60° C, el compuesto bicíclico deseado sólo se obtiene en cantidades poco importantes.
20. El formaldehído se utiliza por lo general en forma de su solución acuosa al 37%, la cual puede contener 7 a 15% de metanol con fines de estabilización. En lugar del formaldehído puede emplearse también para-formaldehído. En lugar de una sal amónica puede utilizarse ^{también} hexametilentetramina, comple-
- 25.

308239



tando el formaldehído que falte y la correspondiente cantidad de ácido.

- La condensación se efectúa por lo general depositando primeramente el formaldehído y añadiendo luego, con buena
5. agitación y tan rápidamente como sea posible, la sal de la amina primaria y la diciandiamida. Terminada la reacción, que se desarrolla a temperatura de 65 a 85° C, puede obtenerse el compuesto bicíclico mediante la evaporación del agua. Generalmente no se aísla el producto de la condensación, sino que se le
10. utiliza ulteriormente en forma de la solución que se ha producido.

- El compuesto bicíclico de la fórmula general I es un compuesto catiónico de peso molecular bajo y por lo tanto puede ser utilizado siempre que se necesiten compuestos de estas propiedades. Sirve especialmente de precipitante y aditivo para compuestos preferentemente anionactivos. Los productos de este invento son aptos para fijar colorantes ácidos y directos al algodón y al papel. El empleo como mejoradores de la solidez a la mojadura para las tinturas de algodón, proporciona
15. escaso desteñimiento en el baño después del tratamiento, buena estabilidad al vapor y solidez a la luz y asimismo, en el caso de los compuestos bicíclicos alquil- o aril-substituídos, excelente estabilidad a las sales. Estos productos pueden emplearse también en combinación con aminoplastos como agentes auxiliares para la preparación de cuerpos estratificados de papel,
- 20.
- 25.



1965

3 0 8 2 3 9

- teñidos. Los productos de este invento sirven también particularmente como agentes auxiliares en la industria del cuero, ya sea como agentes de tratamiento ulterior para el cuero de curtición vegetal, sintética o combinada, ya sea como auxiliares en el tinte con colorantes reactivos. Otro empleo consiste en la utilización en la industria papelera, preferentemente como medio para impedir la sedimentación de componentes resinosos contenidos en la pulpa de madera y la celulosa de sulfito. Los productos cationactivos de este invento se añaden convenientemente en la máquina holandesa a la pasta de papel obtenida a base de pulpa de madera o de celulosa sulfitada. Otra aplicación se basa en la propiedad de los productos de este invento de precipitar los coloides. Por ejemplo, se los puede emplear como agentes de floculación para emulsiones de haluro argéntico; la acción precipitante y la capacidad de re-dispersión son muy buenas en ese caso. Los productos bicíclicos de este invento sirven además de precipitantes en la purificación de las aguas residuales. Los compuestos bicíclicos de este invento que están substituídos por una cadena de hidrocarburo superior, con 16 a 18 átomos de carbono por ejemplo, son aptos por otra parte como agentes suavizantes del tacto.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

En los ejemplos que siguen, los porcentajes significan, siempre que no se indique otra cosa, porcentajes en peso.



308239

E J E M P L O 1

- En un recipiente de 10 litros de capacidad se depositan 3,25 kg (40 moles) de formaldehído al 37%, Agitando bien y tan de prisa como sea posible se agregan 1,66 kg (20 moles) de diaminodiamida y 1,07 kg (20 moles) de cloruro amónico. La temperatura desciende hasta 14°C, sube luego en el curso de 10 minutos hasta 20°C y a partir de ahí sube en 1°C aproximadamente por minuto hasta 30°C. La temperatura sigue aumentando a continuación; a pesar de refrigerarse el recipiente de la reacción, sube en unos 4 minutos hasta un máximo de 88°C. Mediante aportación de calor, se mantiene la mezcla reaccional durante 2 horas a temperatura de 80°C a 85°C. Se obtienen 5,98 kg de un producto de condensación en forma de solución al 57%. La viscosidad a 25°C es de 2,5 Stokes. El pH a 25°C es de 3,2, y el peso específico, de 1,2368.

Con una solución de oleato sódico, se precipita de solución acuosa diluída la sal de ácido oleico, difícilmente soluble. Análisis:

- | | | | | | | |
|---------------|---|--------|---|-------|---|--------|
| Calculado: | C | 64,8% | H | 10,2% | N | 17,2% |
| 20. Hallado : | C | 63,46% | H | 9,56% | N | 17,18% |

De la solución acuosa diluída se precipita el picrato, difícilmente soluble. Después de dos recristalizaciones en agua, este picrato manifiesta un punto de fusión de 223°C. Análisis:



Calculado: C 33,8 % H 2,82% O 31,62% N 31,63%
Hallado: C 33,74 % H 2,81% O 31,97% N 31,18%

E J E M P L O 2

- Se disuelven en caliente 60 g (2 moles) de para-
5. formaldehído en 170 g de agua y, después de enfriada la solu-
ción, se la añade agitando a 53,5 g (1 mol) de cloruro amó-
nico y 84g (1 mol) de diciandiamida. La temperatura descien-
de al principio hasta 9° C y luego sube en el curso de 35 mi-
nutos hasta 90° C. Para evitar otro aumento de temperatura,
10. se refrigera hasta 80° C y se mantiene esta temperatura duran-
te 2 horas. Después de la evaporación del agua, se obtiene un
producto de índole salina, estable e incoloro, que resulta so-
luble en cualquier cantidad de agua.

E J E M P L O 3

15. 162 g (2 moles) de formaldehído al 37%, que contie-
ne como estabilizador 7,5 % de metanol respecto a la solución
de formaldehído, se añaden de una vez y agitando bien a una
mezcla de 53,5 g (1 mol) de cloruro de amonio, 84 g (1 mol)
de diciandiamida, 21,7 g de metanol y 50 g de agua. La tempe-
20. ratura descende al principio y luego sube gradualmente has-
ta 67° C. La solución, al principio turbia, se vuelve límpi-

308239

3 ENE.



- da a la temperatura de 36° C. Se mantiene la mezcla reaccional a 85° C durante 2 horas. El producto final tiene una viscosidad, según Gardner, de A-2. Se evapora la solución en baño de vapor, hasta sequedad, y luego se seca el residuo en vacío y a 60° C. El producto blanco, de caracter salino, tiene un punto de fusión de 195° C.
- 5.

E J E M P L O 4

- A la temperatura ambiente, se depositan 168 g (2 moles) de dicianidamida, 70,1 g (1/2 mol) de hexametilentetramina, 81 g (1 mol) de formaldehido al 37% y 38,5 g de agua. A esta mezcla, agitando bien, se añaden en el curso de 1/2 hora 197,4 g (2 moles) de ácido clorhídrico al 37%. La temperatura sube gradualmente hasta 68° C. A continuación se mantiene la mezcla reaccional a 80° C durante 2 horas. La solución presenta un pH de 5.
- 10.

15. E J E M P L O 5

- Se deposita 1 mol de formaldehido en forma de una solución al 37% y luego se añaden 1 mol de cloruro amónico, 1 mol de dicianidamida y 1 mol de paraformaldehido. La temperatura desciende hasta 19° C y luego sube despacio hasta 42° C. Se calienta a 80° C y a continuación la temperatura de la mezcla reaccional sube hasta 96° C a consecuencia de la reac-
- 20.

3 08239 16



ción exotérmica, Se enfría hasta 80° C y se mantiene la mezcla reaccional durante 2 horas a esta temperatura. La solución obtenida es límpida a temperatura de 6 a 7° C y a la temperatura ambiente. El contenido de materia seca es de 67,5%.

5. E J E M P L O 6

Se depositan 202 g (2 moles) de formaldehído al 30%, desprovisto de metanol, y se añaden, agitando bien, 83 g (1 mol) de diciandiamida y 124,5 g (1 mol) de clorhidrato de n-butilamina al 88%. La temperatura sube hasta 79° C en el curso de 30 minutos. La condensación se realiza a 100° C durante 12 horas. Se obtiene una solución muy fluida, débilmente amarillenta y con un contenido de materia seca de 57,8%.

E J E M P L O 7

Se depositan 4/10 moles (32,4 g) de formaldehído al 37% y, agitando bien, se añaden 2/10 moles (13,8 g) de clorhidrato de metilamina y 2/10 moles (16,8 g) de diciandiamida. Después de un descenso inicial, la temperatura sube hasta un máximo de 73° C sin aportación de calor externo. Al cabo de 3 horas de reacción a 80° C, se obtiene una solución límpida e incolora, que se puede diluir con agua como se quiera.

Una solución del preparado de 3,3 g/litro (con re-

3 0 8 2 3 9



- lación al contenido de materia seca) y 10 g/litro de sulfato sódico se mantiene perfectamente límpida aún después de 4 horas de reposo a temperatura ambiente. El mismo resultado dan las soluciones de 10 g/litro de Na_3PO_4 o 2,2 g/litro de sulfato de cobre. La estabilidad frente a las sales que presenta el agente de tratamiento final tiene importancia muy grande en el tratamiento final de las bobinas cruzadas, en el que el lavado completo de las sales presentes en el baño tintóreo suele ofrecer dificultades.
- 5.
10. En el tratamiento final, con este preparado, de sa-
tón de algodón teñido con colorante directo, se destiñe muy poco colorante en el baño de tratamiento final. El género tratado se distingue por buena solidez a la mojadura.
- Los preparados siguientes se componen de manera
15. análoga, pero utilizando en cada caso, en lugar del clorhidrato de metilamina, una cantidad equivalente del clorhidrato de amina indicado en la tabla:

308239



Clorhidrato de amina	Temperatura máxima de reacción exotérmica, en ° C	Aspecto de las soluciones de los preparados			
		33% de materia seca	3,3 g/litro de preparado seco +		
			10 g/litro de Na ₂ SO ₄	10 g/litro de Na ₃ PO ₄	2,2 g/litro de CuSO ₄
Clorhidrato de etanolamina	78°	amarillo claro	límpido	límpido	límpido
Clorhidrato de etilamina	70°	pardo claro	límpido	límpido	límpido
Clorhidrato de alilamina	86°	amarillo claro	límpido	límpido	límpido
Clorhidrato de dietilamino-n-propilamina	71°	incoloro	límpido	límpido	límpido
Diclorhidrato de dietilamino-etilamina	85°	amarillo claro	límpido	límpido	límpido
Diclorhidrato de aminopropil-morfolina	80°	amarillo	límpido	límpido	límpido
Triclorhidrato de aminoetilpiperazina	78°	pardo	límpido	límpido	límpido



308239

EJEMPLO 8

- A una solución de 4/10 moles (33 g) de formaldehído al 37% en 40 cc de agua se incorporan 2/10 moles (13,9 g) de clorhidrato de hidroxilamina y 2/10 moles (16,8 g) de diciandiamida. A pesar de la dilución, la reacción sigue siendo fuertemente exotérmica. Al cabo de 2 horas de reacción a 80° C, se obtiene una solución incolora, con 38% de materia seca. Si se examina este preparado, de la manera indicada en el ejemplo 7, respecto a la estabilidad frente a las sales, se comprueba que, con todas las tres sales utilizadas en el ejemplo 7, aparece al principio una ligera opalescencia que luego se convierte en una precipitación en el curso de 4 horas.

EJEMPLO 9

15. Se depositan 2/10 moles (19,8 g) de ciclohexilamina y, enfriando a 40° C, se instilan 2/10 moles (13,8 g) de ácido clorhídrico al 37,5 %. Después del enfriamiento hasta la temperatura ambiente, se añaden 4/10 moles (32,4 g) de formaldehído al 37% y 2/10 moles (16,8 g) de diciandiamida.
20. Sin aportación de calor externo, la temperatura sube hasta 42° C. Se deja entonces reaccionar durante 3 horas a 80° C y se obtiene una solución límpida, de color pardo claro y con un contenido de materia seca del 56%. Si se examina

308239



la estabilidad frente a las sales de la manera que se ha indicado en el ejemplo 7, se comprueba que el sulfato sódico y el fosfato trisódico producen precipitaciones con este preparado, en tanto que el sulfato de cobre es compatible en cantidades de 2,2 g/litro.

De manera análoga se componen preparados empleando, en lugar de la ciclohexilamina, una cantidad equivalente de anilina o de p-aminofenol:

Amina	Temperatura máxima de la reacción exotérmica, en ° C	Contenido de materia seca de la solución	Aspecto de las soluciones de los preparados			
			33% de materia seca	3,3g/litro de preparado seco +	10 g/litro de Na ₂ SO ₄	10 g/litro de Na ₃ PO ₄
Anilina	46	59	pardo oscuro	precipitación	precipitación	límpido
p-amino-fenol	78	59,2	pardo oscuro	precipitación	límpido	precipitación

E J E M P L O 10

10. Se depositan 2,10 (18,8 g) moles de aminopiridina y, a temperatura de 35 a 40° C, se añaden 4/10 moles (27,6 g) de ácido clorhídrico al 37,5%. Después del enfriamiento hasta la temperatura ambiente, se añaden, agitando bien, 2/10 moles



(16,8 g) de diciandiamida y 4/10 moles (32,4 g) de formaldehido al 37%. A causa del calor de la reacción, la temperatura sube hasta 49° C. Se calienta en seguida hasta 80° C y se deja reaccionar a esta temperatura durante 3 horas. Se obtiene una solución amarilla, con 59% de materia seca. Este preparado produce precipitaciones con el sulfato sódico, el fosfato trisódico y el sulfato de cobre.

De manera análoga se compone un preparado empleando, en lugar de la aminopiridina, una cantidad equivalente de aminopirimidina. En solución se calienta hasta 48° C a causa del calor que se desprende de la reacción. Al cabo de 3 horas de reacción a 80° C, se obtiene una solución de color anaranjado, con 50% de materia seca. Este preparado produce precipitaciones con todas las tres sales que se han indicado antes.

15. E J E M P L O 11

Se depositan bajo nitrógeno, con 100 cc de agua, 0,5 moles (134,5 g) de estearilamina destilada y, a 70° C y agitando, se añaden 0,5 moles (50,0 g) de ácido clorhídrico al 36,5%. Luego se agita durante 2 horas a 70° C. Después del enfriamiento hasta 56° C, se agregan 1 mol (81 g) de formaldehido al 37½ y 0,5 moles (42 g) de diciandiamida. A causa del calor de la reacción, la temperatura sube hasta 77° C. Después de 2 horas de reacción a 80° C, se obtiene una pasta blanca, poco espumante y con un contenido de materia seca del

308239



- 51%. Como este preparado se vuelve sólido al enfriarse hasta la temperatura ambiente y entonces resulta difícil de manejar se diluye el preparado todavía caliente hasta un contenido de materia seca del 20%. Se obtiene así una crema blanca. Esta
5. crema es excelente como suavizador del tacto para el hilo de algodón.

E J E M P L O 12

- Se depositan bajo nitrógeno 0,5 moles (135 g) de oleilamina junto 100 cc de agua y, agitando y a temperatura
10. de 60 a 70° C, se tratan con 0,5 moles (49,5 g) de ácido clorhídrico al 37%. Luego se homogeneiza agitando durante 1 hora a 70 ° C. A continuación se deja enfriar la masa espumosa hasta 50° C y se agregan entonces 1 mol (81 g) de formaldehído al 37% y 0,5 moles (42 g) de dicitandiamida. La temperatura,
15. que entretanto ha bajado hasta 45° C, sube ahora hasta 67° C a causa del calor de la reacción. Al cabo de 3 horas de reacción a temperatura de 80 a 85° C se obtiene una pasta blanca y viscosa, que contiene 49,8 % de materia **seco**. En estado todavía caliente, se la diluye hasta el 20% de materia seca y,
20. después del enfriamiento, se obtiene una dispersión muy fluida. Este prepararo sirve de agente suavizador del tacto, no hidrofobante, para la viscosa y el algodón



308239

E J E M P L O 13

Se depositan 182,3 g (2,25 moles) de formaldehido comercial al 37% y, agitando bien, se añaden 84 g (1 mol) de diciandiamida y 53,5 g (1 mol) de cloruro amónico. La temperatura desciende al principio hasta 14° C y luego sube, primeramente despacio y, al pasar de 40°, bastante deprisa hasta un máximo de 90° C. Para completar la reacción, se agita seguidamente a 80° C durante 2 horas. Al cabo de 50 minutos la solución muestra ya un pH de 4. El producto final forma a 20° C un gel con un contenido de materia seca del 54,2%. Este gel puede disolverse en agua sin ninguna dificultad.

E J E M P L O 14

Se depositan 2 moles (162 g) de formaldehido al 37% y se agregan a ello 1,25 moles (66,6 g) de cloruro amónico y 1 mol (84 g) de diciandiamida. La temperatura desciende al principio hasta 12° C y luego sube hasta 71° C sin aportación de calor externo. Al cabo de 2 horas de reacción a 80° C, se obtiene una solución que es límpida y fácilmente vertible a 20° C y que presenta un contenido de materia seca de 52,3%. Con el enfriamiento hasta 7 a 8° C, esta solución se separa en dos fases fluidas, que después del calentamiento hasta la temperatura ambiente pueden volver a mezclarse.

308239



E J E M P L O 15

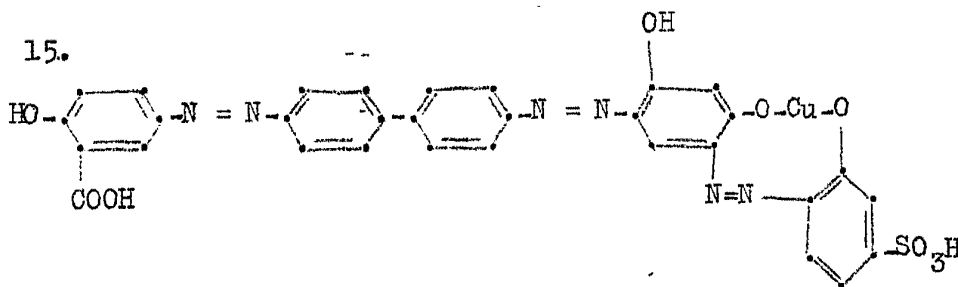
A 2 moles (162 g) de formaldehido al 37% se incorporan 1,1 moles (92,5 g) de diciandiamida y 1 mol. (53,5 g) de cloruro amónico. La temperatura baja entonces al principio hasta un mínimo de 12° C y luego, sin aportación de calor externo, sube hasta un máximo de 72° C.

Se deja reaccionar durante 2 horas a 80° C. El contenido de materia seca de la solución es entonces de 52,2 %.

Este preparado se presenta límpido y viscoso tanto a 7° C como a 20° C.

E J E M P L O 16

Se tiñe satén de algodón mercerizado con 2,9 % (en relación al peso de fibra) del colorante de la fórmula siguiente, que tiñe de color pardo:



308239



5. A continuación el género teñido se trata a 25° C, durante 30 minutos, con un baño que contiene, en relación al peso de la fibra, 2% de una solución al 50% del producto de condensación según el ejemplo 5 y que presenta una relación de líquido de 1:30. Después del tratamiento, se centrifuga y se seca a temperatura de 70 a 80°C. Las tinturas se distinguen por escaso destefiniento en el baño de tratamiento final, por buena estabilidad a la vaporización y por una merma relativamente escasa de la solidez a la luz.

10. E J E M P L O 17

15. Una máquina que fabrica papel a base de papel viejo y pulpa de madera debe limpiarse 3 veces por lo menos en el curso de 24 horas, a causa de la resina que se deposita sobre las partes metálicas. Los trabajos de limpieza tienen siempre por consecuencia una interrupción de media hora en la fabricación de papel. Se añade entonces 0,25% (en relación a la materia seca de papel viejo y pulpa de madera) de una solución al 50% del compuesto bicíclico obtenido según el ejemplo 1. La adición del producto de este invento evita el depósito de los componentes resinosos. La fabricación de papel

20. se prosigue durante 6 días sin interrupciones.



308239

E J E M P L O 18

- Con una máquina papelera se fabrica papel blanco destinado a la producción de papel de calcar. Se emplea celulosa de sulfito sin blanquear. En el curso de 2 días se deposita en la red y en el fieltro tanta resina, que resulta inevitable una limpieza a fondo de la máquina. Se añaden a la pasta de papel en la máquina holandesa 500 a 700 g (por tonelada de celulosa de sulfito) de una solución al 30% del producto de condensación preparado según el ejemplo 1. Durante 3 semanas de producción de papel, no pueden observarse entonces en la máquina holandesa ni en la máquina papelera depósitos de resina.
- 5.
- 10.

E J E M P L O 19

- En 55 partes de agua descalcificada, a temperatura de 40-50° C, se disuelven agitando 100 partes de un producto de reacción de melamina pura y formaldehído en la proporción molecular 1:2. Después de dejar enfriar, se agregan 5 partes de una dispersión acuosa al 10% de alfa-cuproftalocianina con un tamaño de partículas de 5 micras a lo sumo, luego 15 partes de una dispersión fina de sulfuro de zinc, acuosa al 50%, luego 5 partes de la solución acuosa al 55% del producto de condensación según el ejemplo 1 y por último 5 partes de una
- 15.
- 20.



308239

- solución al 10% de sodio diisobutilsulfónico. Con la preparación de resina de melamina así obtenida, que tiene color azul, se impregna uniformemente un papel blanco de 150 g de peso por metro cuadrado. Después de eliminar el exceso de preparación impregnante por medio de un dispositivo apropiado, se seca el papel a 80° C durante 20 minutos, lo que hace que se produzca hasta cierto grado condensación de la resina de melamina.

- 5.
- Se prepara un cuerpo estratificado empleando las siguientes capas individuales:
10. a) Papel fuerte de celulosa sulfítica o sulfática sin blanquear (el llamado papel Kraft), que se ha impregnado con una solución acuosa de resina de fenol-formaldehído, exprimido y secado.
15. b) Capa intermedia de papel blanco (hoja interceptora) que se ha empapado con una solución acuosa del producto de reacción de melamina-formaldehído antes citado, se ha exprimido y se ha secado.
20. c) Papel que se ha tratado, según las indicaciones anteriores, con la preparación de resina pigmentada.

Se colocan entonces uno sobre otro trozos de igual tamaño del material así preparado, a saber: primeramente 3 a 5 capas del papel a), luego una capa del papel b) y luego una capa del papel c). Todo ello se recubre por el lado coloreado con una placa de cromado bruñido y se prensa durante 15

308239

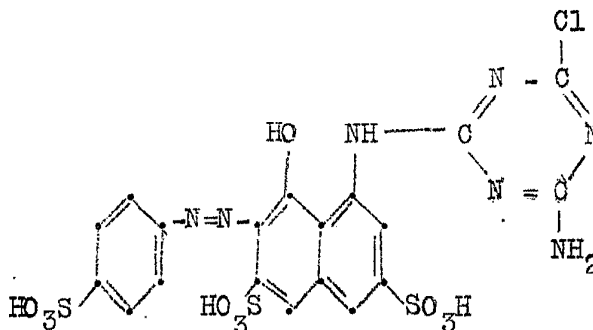


minutos a 145° C con presión de 100 kg/cm². Luego se enfría hasta 30° C y se retira de la prensa el cuerpo oestratificado que se ha obtenido. Este se halla teñido en la cara superior con un matiz azul muy uniforme.

5. E J E M P L O 20

Se batanan de la manera ordinaria 100 partes de cuero para guantes y luego se las trata durante 10 a 15 minutos, en una cantidad 10 veces mayor de agua a temperatura de 50 a 60° C, con 4 partes de amoníaco al 25% y 1,8 partes de la solución según el ejemplo 5. A continuación se tiñe en el mismo baño con 5 partes del colorante de la fórmula

15.



20. y 5 partes de una solución al 5% de N,N-dietilhidrazina, durante 1 a 1 y 1/2 horas; en todo este tiempo el baño tintóreo ha de estar ajustado a punto alcalino. Luego se enjuaga el cuero, se le lava, se le neutraliza con ácido fórmico

308239

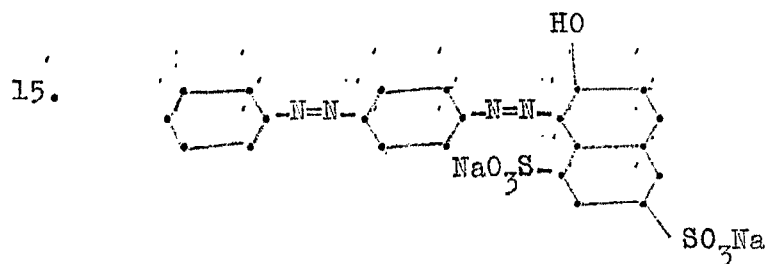


- o ácido acético y a continuación se le engrasa. Se obtiene un cuero teñido muy vigorosamente de rojo. Las tinturas presentan buenas propiedades de solidez a la humedad, y en particular también buena resistencia al lavado y al sudor. Si la tinción se efectúa sin el producto de condensación del ejemplo 5, se obtiene una tintura muchísimo más débil; al enjuagar y lavar, se marcha la mayor parte del colorante.
- 5.

E J E M P L O 21

- Se depositan en la máquina holandesa las materias siguientes:
- 10.

400 kg de celulosa sulfítica blanqueada RKN 15
80 " de caolín
4 " del colorante de la fórmula



- y
20. 12 kg de sulfato de aluminio.

El rendimiento del colorante, determinado colorimétricamente, es un 30%. El 70% restante no queda fijado y se va con las aguas residuales.



5. Con la adición de 0,5% (2 kg) de la solución al 50% del producto de condensación según el ejemplo 1 antes de añadir el colorante, se aumenta el rendimiento de éste hasta el 85% aproximadamente. De este modo se ahorra ya el 55% de colorante y las aguas residuales salen casi incoloras.
10. Con la adición de 2% (8 kg) de este producto, se obtiene un rendimiento de colorante del 100% aproximadamente, o sea que las aguas residuales salen completamente límpidas. Además de eso, la adición del producto mejora considerablemente el grado de encolado del papel y aumenta la retención de la materia de relleno.

E J E M P L O 22

15. 1 litro de aguas residuales químicas, intensamente teñidas, se trata con una cantidad de sulfato ferroso que corresponde a 25 mg de hierro y, agitando, se ajusta con lejía de sosa cálcica a punto de alcalinidad a la fenolftaleína. Para la sedimentación de los copos, se vierte la solución en un cilindro Imhoff.

20. 1 litro de aguas residuales químicas, intensamente teñidas, se trata con una cantidad de sulfato ferroso que corresponde a 25 mg de hierro y con 100 mg del compuesto bicíclico obtenido según el ejemplo 1. Agitando, se ajusta con

308239



lejía de sosa cáustica a punto de alcalinidad a la fenolftaleína. Para la sedimentación de los copos se vierte la solución en un cilindro Imhoff.

5. En la solución floculada únicamente con hierro, no se comprueba ninguna aclaración.

La solución floculada con hierro y con el preparado según el ejemplo 1 muestra un efecto de aclaración del 80%.

308239

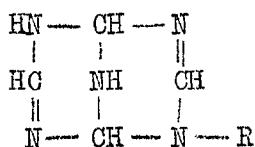


REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones con prioridad de las solicitudes de patentes suizas núms. 522/64 del 17 de Enero de 1964 y 15864/64 del 8 de Diciembre de 1964, existiendo en ellas unidad de invención.

1. Procedimiento para la preparación de 2,4,6,8,9-pentaza-biciclo- $\left[3.3.1\right]$ -nona-2,6-dienos de la fórmula general

10.



en que

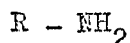
R es hidrógeno o un radical alifático, cicloalifático o heterocíclico, en ocasiones substituído, procedimiento que se caracteriza por hacerse reaccionar en solución ácido-acuosa una sal de un compuesto básico de la

308239

16



fórmula general



en que R es hidrógeno o un radical alifático, cicloalifático, aromático o heterocíclico, en ocasiones substituido.

5. con diciandiamida y formaldehído, a temperaturas superiores a 65° C, siendo la proporción molecular entre la diciandiamida y la sal del compuesto de la fórmula R-NH₂ de 1:0,8 a 1:1,3 y siendo la proporción molecular entre la diciandiamida y el formaldehído de 1:1,8 a 1:2,3.

10. 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que se caracteriza por efectuarse la reacción durante 1/2 hora a 3 horas.

15. 3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, que se caracteriza por presentar la solución reaccional una concentración de 35 a 70% en peso respecto a las materias de partida.

4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, que se caracteriza por el hecho de que la sal del compuesto R-NH₂ es el cloruro amónico.

20. 5. Procedimiento para la preparación de 2,4,6,8,9-pentaaza-biciclo- $\left[3.3.1\right]$ -nona-2,6-dienos.

308239



Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de veintinueve hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 16 de Enero de 1965

5.

CIBA SOCIÉTÉ ANONYME,

p.º.

JAIME ISERN
D. P.

v.f.