



22

P.- 32.067  
A 89969  
U.S. 455.613 IJ (AMS)

326641

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud  
de

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

formulada el 12 de Mayo de 1966, con el nº 326.641

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ROHM & HAAS COMPANY, entidad norteamericana,  
establecida en Independence Mall West, Filadelfia, Pen-  
silvania, Estados Unidos de América  
por:

" UN METODO PARA PREPARAR

2-(OMEGA-ALQUENILO)-GUANAMINAS "

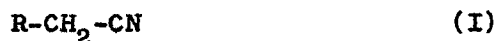
-----  
El presente invento concierne a 2-(omega-al  
quenil)-guanaminas en que el doble enlace del grupo alque  
nilo está en una relación no conjugada con respecto a la  
insaturación del anillo de triazina y es parte de un gru-  
5 po terminal  $H_2C = C <$ . El invento concierne también a  
polímeros de adición de las alquenil-guanaminas y a méto  
dos de preparar los monómeros y polímeros de las mismas.

Más específicamente, el presente invento  
concierne a un método para preparar 2-(omega-alquenil)-  
10 guanaminas, caracterizado por las operaciones de:

326641

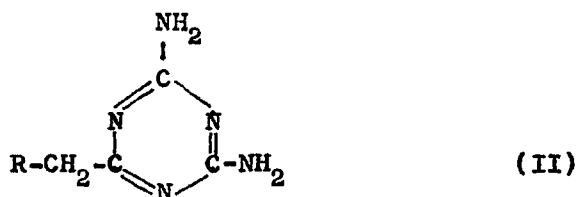


(1) Hacer reaccionar un nitrilo de un ácido alcanóico de fórmula:



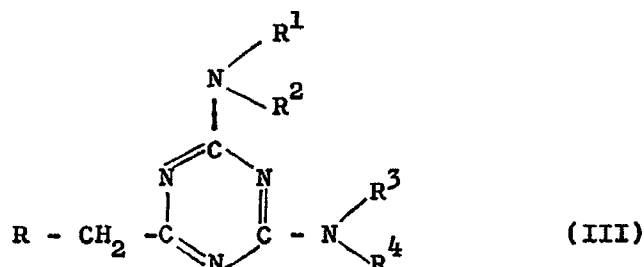
5 en la cual R es un grupo alquenilo que tiene de 3 a 9 átomos de carbono con un grupo terminal  $H_2C = C <$ , con diaciandiamida, en presencia de un catalizador básico y a una temperatura de aproximadamente 40°C a 200°C, para formar un compuesto de fórmula:

10



15 en la cual R se define como anteriormente, y si se desea, (2) hacer reaccionar dicho compuesto de fórmula (II) con un aldehído tal como formaldehído o una fuente del mismo, acetaldehído, butiraldehído o benzaldehído para formar un compuesto de fórmula:

20



25 en la cual R se define como anteriormente y  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  son cada uno H o un grupo  $R'OH$  en el que  $R'$  es el resto del aldehído utilizado, con la condición de que al menos uno de dichos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  sea distinto de H, y si se desea además, (3) hacer reaccionar los grupos  $R'OH$  de di-





con al menos otro compuesto etilénicamente insaturado copolimerizable que tiene un grupo  $H_2C = C<$ , efectuándose la copolimerización o la polimerización en presencia de un iniciador o catalizador de radicales libres.

5 Las patentes USA 2.461.943, 2.689.238 y 2.726.229 describen alquenil-guanaminas en las que el doble enlace del grupo alquenilo está en un grupo  $H_2C = C<$  terminal y está en relación conjugada con los dobles enlaces del anillo de triazina. Dichos compuestos son sensibles a las bases fuertes y son inestables en presencia de dichas bases. Además, dichos compuestos conocidos no pueden ser copolimerizados con monómeros mono-etilénicamente insaturados que contienen grupos amino, tales como éteres de aminoalcohol vinilo, sulfuros de aminoalcohol vinilo, acrilatos y metacrilatos de aminoalcohol, y N-15 (aminoalcohol)-acrilamidas y -metacrilamidas y los monómeros análogos que contienen hidroxilo en lugar de los grupos amino, bajo condiciones alcalinas a causa del hecho de que los últimos compuestos de amina o hidroxilo se 20 adicionan al doble enlace del grupo alquenilo de la alquenilguanamina por la reacción de adición de Michael.

Incluso con monómeros comunes tales como acrilato de etilo, la copolimerización de la acriloguanamina es bastante limitada. Por ejemplo, los intentos de formar 25 polímeros por la técnica convencional de emulsión a partir de mezclas de acriloguanamina y acrilato de etilo que contienen más de 1 mol % de la acriloguanamina, fracasan en virtud de la coagulación de la carga inicial de la mezcla de monómeros durante la polimerización.

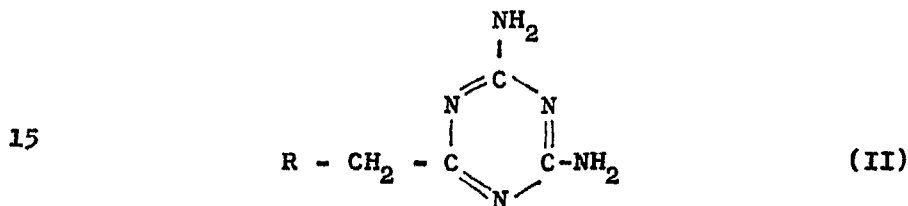
30 Los compuestos monómeros del presente inven

326641



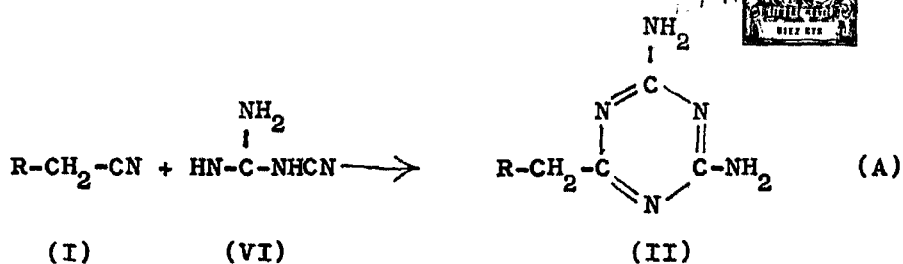
to son no solamente más estables, especialmente con respecto a los materiales básicos, sino que tampoco experimentan la reacción de Michael con alcoholes y aminas monómeras; además, mezclas tales como de acrilato de etilo, que  
 5 contienen más de 1 mol % de una de las guanaminas del presente invento pueden ser copolimerizadas en emulsión sin dificultades de coagulación. Por ésto, los compuestos del presente invento son capaces de producir una variedad más amplia de copolímeros con una mayor versatilidad en  
 10 términos de propiedades químicas y físicas.

Los compuestos monómeros del invento incluyen los de fórmula:



en que R es un grupo alquenilo que tiene de 3 a 9 átomos de carbono y que tiene un grupo terminal  $\text{H}_2\text{C} = \text{C} \lt$ . En otros términos, el grupo R es un grupo alquenilo de fórmula  $-\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ , en que n tiene un valor de 3 a 9, cuyo grupo alquenilo tiene un grupo terminal  $\text{H}_2\text{C} = \text{C} \lt$ .  
 20

Se ha descubierto que estos nuevos compuestos monómeros pueden ser comparados de manera apreciablemente eficaz y en la mayor parte de los casos a partir de materiales de partida baratos relativamente comunes. En  
 25 general, el procedimiento está basado en la reacción de un nitrilo de un ácido alquenólico de fórmula (I) con dicianidamida (VI) de acuerdo con la siguiente ecuación (A)



en que R es tal como se define anteriormente.

Esta reacción es catalizada por bases, tales como un hidróxido de metal alcalino o una base de amonio cuaternario, tal como hidróxido de colina o hidróxido de tetrametilamonio. La reacción es favorecida por calentamiento y, prácticamente, la temperatura utilizada puede estar entre aproximadamente 40°C y 200°C, preferiblemente aproximadamente a la temperatura de reflujo del sistema. El tiempo de reacción puede ser desde aproximadamente 1 hora a 24 horas, dependiendo de la magnitud de la carga, de los reaccionantes particulares, de la temperatura, etc. Un exceso de uno de los reaccionantes, y especialmente del nitrilo (VI), puede servir como medio de reacción o disolvente en el sistema. Opcionalmente, se pueden utilizar otros disolventes, inertes para los reaccionantes y el catalizador básico, tales como alcoholes y éteres, ejemplos de los cuales incluyen etanol, metanol (con presión si se desean temperaturas más altas), isopropanol, butanol terciario, octanol, dodecanol, etil éter, metil propil éter, dioxano, los éteres metílicos y etílicos de etilenglicol, dietilenglicol. Como disolventes se pueden utilizar también mezclas de estos alcoholes o los éteres o de ambos, o de mezclas de los mismos con hidrocarburos tales como naftas disolventes, xileno y tolueno.

Junto con los compuestos de fórmula (II) que

326641



contienen dos grupos  $\text{NH}_2$  no sustituidos, el presente inven-  
to abarca los productos de metilolación susceptibles de  
obtenerse a partir de los mismos por reacción a un pH de  
1 a 11, preferiblemente de 6 a 9, con formaldehído o cual-  
5 quier fuente del mismo, tal como paraformaldehído, trioxi-  
metileno y paraldehído. La metilolación puede introducir  
de 1 a 4 grupos metilol en uno o ambos de estos grupos ami-  
na de los compuestos de fórmula (II). Ya que algunas de  
las moléculas en dicho producto de metilolación pueden te-  
10 ner un grado diferente de sustitución del grupo metilol  
que otras, el grado de sustitución puede ser citado en la  
mayor parte de los casos como un "promedio" de aproximada-  
mente 1 a 4. Están también incluidos productos de "alqui-  
lolación" obtenidos por reacción similar de un compuesto  
15 (II) con otros aldehidos, tales como acetaldehído, butiral-  
dehído y benzaldehído, pero se prefieren los productos me-  
tilolados.

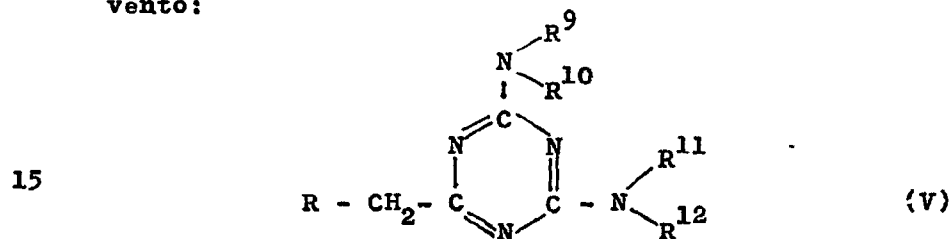
El presente invento abarca también los pro-  
ductos N-alcoximetílicos obtenidos por alcoholación de  
20 parcial a completa de los grupos N-metilol de los produc-  
tos de metilolación acabados de describir obtenidos por  
reacción del aldehído, especialmente formaldehído, con el  
compuesto de fórmula (II) en un medio ácido que contiene  
un alcohol saturado que tiene de 1 a 8 átomos de carbono,  
25 preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono. Alternativamen-  
te, el producto de alquiolación, especialmente el produc-  
to de metilolación es hecho reaccionar en un medio que  
tiene un pH de 1 a 6,5 con un alcohol ( $\text{C}_1\text{-C}_8$ ).

La metilolación (o metilolación y alcoholación)  
30 ción) de cualquiera de los compuestos de fórmula (II) se



puede llevar a cabo esencialmente de la misma manera que se ha efectuado hasta ahora la metilolación (o metilolación y alcoholilación) de la melamina. La patente USA 2.197.357 describe procedimientos característicos que se pueden utilizar. Esta descripción es incorporada aquí a título de referencia pero se ha de sobreentender que se puede utilizar cualquier otro procedimiento hasta ahora conocido para efectuar la metilolación o la metilolación y alcoholilación de los compuestos de fórmula (II) o de sus polímeros.

La siguiente fórmula (V) es una fórmula general para los compuestos más importantes del presente invento:



en la que R es tal como se define anteriormente y  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$  y  $\text{R}^{12}$  son cada uno H o  $\text{R}'\text{OH}$  en que  $\text{R}'$  es el resto de un aldehído tal como formaldehído o una fuente del mismo, acetaldehído, butiraldehído o benzaldehído, o  $\text{R}'\text{OR}''$  en que  $\text{R}'$  es tal como se acaba de definir y  $\text{R}''$  es el resto hidrocarbonato de un alcohol ( $\text{C}_1$  a  $\text{C}_8$ ) saturado.

Los monómeros de fórmula (V) son fácilmente polimerizables y copolimerizables entre sí y con otros monómeros etilénicamente insaturados que tienen un grupo terminal de fórmula  $\text{H}_2\text{C} = \text{C} <$  para formar valiosas sustancias polímeras que tienen un peso molecular entre aproximadamente 1.000 y 1.000.000 útiles para fines de recubrimiento, impregnación, adhesivos y de moldeo.

Polímeros que contienen unidades polimeriza

326641

22 d/12



5 das de los derivados de N-metilol y de N-alcoximetilo de fórmula (V) se pueden obtener también por reacción de un polímero o de un monómero de fórmula (II) con una fuente de formaldehído y reacción simultánea, concurrente o sub-  
siguiente, con un alcohol.

Las condiciones de pH y de temperatura utilizadas son las mismas que en la preparación de los monómeros de N-metilol y de N-alcoximetilo.

10 La proporción del reaccionante aldehídico al polímero (homopolímero o copolímero) puede ser hecha variar según se desee o según puedan requerirlo las condiciones, dependiendo las proporciones de factores de influencia tales como por ejemplo el polímero particular de la guanamina insaturada y el reaccionante aldehídico particular  
15 empleados y las propiedades particulares deseadas en el producto acabado. Si el reaccionante aldehídico es un aldehído, por ejemplo formaldehído, se utiliza en una cantidad suficiente para reaccionar con al menos uno de los grupos amino reactivos en el polímero, más particularmente desde uno a todos los grupos amino reactivos antedichos. Ordinariamente, el reaccionante aldehídico es empleado en una cantidad tal que al menos 1% de los átomos de hidrógeno unidos al átomo de nitrógeno de la amina, del polímero de guanamina están reemplazados por grupos alcohilol (específicamente metilol) o por productos de deshidratación de los mismos. Se puede utilizar, por ejemplo,  
20 de 0,5 a 8 moles del aldehído por cada unidad periódica de guanamina del polímero susceptible de reaccionar con el aldehído.

30 La reacción entre el reaccionante aldehídico



y el polímero de la guanamina insaturada se puede efectuar bajo un extenso margen de condiciones de pH tal como se ha indicado anteriormente, por ejemplo, un pH desde aproximadamente 1 o 2 a aproximadamente 11, y más específicamente un pH desde aproximadamente 6 a aproximadamente 9.

Se puede emplear cualquier temperatura apropiada para efectuar la reacción entre el polímero de la guanamina insaturada y el reaccionante aldehídico. En algunos casos la reacción puede ser iniciada a la temperatura ambiente (20-30°C). Ordinariamente, la temperatura de la reacción varía entre aproximadamente 60°C y la temperatura de reflujo de la masa de reacción cuando la reacción se lleva a cabo a la presión atmosférica en presencia de un disolvente o diluyente, o en el punto de fusión o, próximamente al mismo, si la mezcla de reacción es un sólido a la temperatura ambiente normal. Si la reacción se lleva a cabo a presiones por encima de la atmosférica, se pueden emplear temperaturas tan altas como por ejemplo 200-225°C, o incluso superiores.

El polímero de la guanamina insaturada que se utiliza como reaccionante de partida puede ser un homopolímero, o puede ser un copolímero de la guanamina insaturada con cualquier otro material insaturado que sea copolimerizable con la misma y en cualesquiera proporciones. Este polímero de la guanamina insaturada puede ser obtenido por copolimerización con cualquier otro material insaturado que sea copolimerizable con la misma y en cualesquiera proporciones. Este polímero de la guanamina insaturada puede ser de cualquier peso molecular deseado, por ejemplo de un peso molecular medio que oscile entre apro-

326641



ximadamente 1.000 y aproximadamente 1.000.000 según se de-  
termina por mediciones de viscosidad utilizando la ecua-  
ción de Staudinger.

Los compuestos de fórmula (V) pueden ser co-  
5 polimerizados con cualquier monómero monoetilénicamente in-  
saturado copolimerizable. Por ejemplo, se puede utilizar  
cualquiera de los comonómeros mencionados en el párrafo de  
la columna 3, línea 25, a la columna 5, línea 3 de Padbury  
y otros, patente USA 2726229, y todos estos comonómeros es-  
10 tán incorporados aquí como referencia. Además, tal como  
se explica anteriormente, comonómeros que bajo condiciones  
alcalinas se adicionan sobre el doble enlace del grupo al-  
quenilo de los sistemas conjugados de esta patente por la  
reacción de adición de Michael pueden ser copolimerizados  
15 con buen resultado con los compuestos de fórmula (V) inclu-  
so bajo condiciones alcalinas. Ejemplos de tales comonó-  
meros que no podrían ser copolimerizados bajo condiciones  
alcalinas con las guanaminas insaturadas de la patente son  
las aminas y alcoholes mencionados anteriormente, es decir  
20 los éteres y sulfuros de aminoalcohol vinilo, acrilatos y  
metacrilatos de aminoalcohol, N-aminoalcohol-acrilamidas  
o -metacrilamidas, éteres o sulfuros de hidroxialcohol vi-  
nilo, y acrilatos y metacrilatos de hidroxialcohol. Monó-  
meros específicos de este tipo incluyen éter y sulfuro de  
25 beta-aminoetilvinilo, acrilato y metacrilato de beta-amino-  
etilo, N-beta-aminoetil-acrilamida y -metacrilamida, y acri-  
lato y metacrilato de beta-hidroxipropilo.

Comonómeros preferidos para preparar copolí-  
meros del presente invento incluyen ácido acrílico, ácido  
30 metacrílico, los nitrilos de éstos, los ésteres de los mis-

326641



mos con un alcohol alifático saturado que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, acrilamida, metacrilamida, los derivados de N-metilol de estas amidas, ácido itacónico, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, e hidroc**5**carburos vinil aromáticos, especialmente estireno, o-, m- y p-vinil tolueno.

Los copolímeros pueden contener desde aproximadamente  $\frac{1}{2}\%$  a aproximadamente  $99\frac{1}{2}\%$  en peso de al menos un compuesto de fórmula (V) siendo el resto al menos otro comonómero etilénicamente insaturado copolimerizable. Generalmente los copolímeros preferidos son de tipo lineal en que los monómeros a partir de los cuales son preparados consisten esencialmente en monómeros monoetilénicamente insaturados que tienen un grupo terminal,  $H_2C = C$ .

**10**

**15** Sin embargo, para algunos fines, se pueden utilizar comonómeros polietilénicamente insaturados en cantidades desde aproximadamente 0,1% a 20% o más en peso, basado sobre el peso total de monómeros. Pequeñas cantidades, tales como 0,1 a 0,8% o 1% de tales comonómeros sirven para aumentar el peso molecular sin una extensa reticulación y gelificación. Mayores cantidades sirven para reticular los copolímeros con el fin de hacerlos insolubles y pueden ser utilizadas para formar resinas granulares cambiadoras de iones por técnicas de polimerización en suspensión. Ejemplos de monómeros polietilénicamente insaturados incluyen **20** divinil benceno, dimetacrilato de etilenglicol y ftalato de dialilo.

**25**

Los compuestos de fórmula (V) pueden ser polimerizados o copolimerizados en masa, en solución o en una técnica de emulsión o suspensión para producir diver**30**

32664 ↑



5        sos tipos de polímeros, incluyendo el tipo granular. La  
polimerización en solución se puede efectuar en disolven-  
tes tales como agua, dimetilformamida u otros disolventes  
de los antes mencionados en que los compuestos de fórmula  
(V) y cualesquiera comonómeros que se puedan utilizar sean  
apropiadamente solubles. Aunque algunos de los compuestos  
de fórmula (V) tienen generalmente una apreciable solubi-  
lidad en agua, todos estos compuestos de fórmula (V) pue-  
den ser copolimerizados con monómeros insolubles en agua  
10        por una técnica de emulsión en que los comonómeros, y cual-  
quier exceso del compuesto de fórmula (V) sobre la canti-  
dad que es soluble en el agua, son emulsificados por emul-  
sificadores no iónicos, catiónicos o aniónicos o mezclas  
apropiadas de los mismos.

15                La polimerización se efectúa con ayuda de un  
iniciador o catalizador de radicales libres, tal como un  
catalizador de peróxido orgánico o inorgánico, peroxi-ca-  
talizadores, tal como perfulfatos, y los azo-catalizadores.  
Se puede utilizar de 0,1 a 3% o más del iniciador o cata-  
lizador, basado sobre el peso total de los monómeros. Pa-  
20        ra proporcionar un alto peso molecular, se prefiere utili-  
zar de 0,5 a 1% del iniciador. Ejemplos de catalizadores  
de peróxido orgánicos que se pueden utilizar incluyen peró-  
xido de benzoilo, peróxido de acetilo, peróxido de caproi-  
25        lo, perbenzoato de butilo, e hidroperóxido de butilo. Ejem-  
plos de azo-catalizadores incluyen azodiisobutironitrilo,  
azodiisobutiroamida, azodiisobutirato de dimetilo o dieti-  
lo o dibutilo, azobis (alfa-gamma-dimetilvaleronitrilo),  
azobis(alfa-metilbutironitrilo)., azobis(alfa-metilvalero-  
30        nitrilo), azobismetilvalerato de dimetilo o dietilo, y si



milares.

Particularmente en el caso de polimerización en emulsión, un sistema redox es extremadamente eficaz. Aquí puede ser utilizado un peróxido orgánico o un peróxido inorgánico tal como peróxido de hidrógeno, persulfato de amonio, persulfato de sodio, o persulfato de potasio en cantidades similares a las arriba indicadas. El catalizador de peróxido es unido eficazmente a un agente reductor tal como un sulfito, bisulfito, metabisulfito o hidrosulfito de metal alcalino, o hidrazina. La acción del sistema redox puede ser controlada por utilización de un agente o regulador de transferencia de cadena tal como mercaptoetanol u otro mercaptano. Dicho regulador encuentra también utilización fuera de sistemas redox con peróxidos orgánicos o inorgánicos y con azo-catalizadores, tales como azodiisobutironitrilo, azodiisobutiramida, o azodiisobutirato de dietilo.

Cuando se utiliza una técnica en solución, el producto directo de la polimerización es una solución viscosa del polímero, o puede ocurrir que el polímero se precipite de la solución, dependiendo del disolvente particular, de los monómeros particulares y de sus propiedades. Cuando los polímeros precipitan automáticamente a causa de su insolubilidad en la solución, es simplemente necesario filtrar el producto y lavar el polímero con el fin de aislarlo. Cuando el producto es una solución viscosa del polímero, puede ser precipitado añadiendo un disolvente para el disolvente de polimerización en que el polímero sea insoluble, después de lo cual la suspensión o mezcla espesa puede ser filtrada o decantada y el polímero

326641



puede ser lavado. Alternativamente, el disolvente puede ser destilado para dejar el polímero.

En el caso de polimerización en emulsión, ejemplos de emulsificadores no iónicos apropiados incluyen los alcohol superior fenoxipolietoxietanoles en los que el grupo alcohol tiene de 6 a 18 átomos de carbono, tal como octilo, dodecilo u octadecilo, y puede haber entre 8 y 50 o más unidades oxietileno. Ejemplos de emulsificadores aniónicos incluyen los sulfatos de alcohol graso superior, tales como lauril sulfato de sodio; ejemplos de emulsificadores catiónicos incluyen sales de alcohol superior-piridinio, tales como cloruro de laurilpiridinio, cloruro de (octilbencil)-trimetilamonio, etc.

Los monómeros, y especialmente los que contienen grupos N-metilol y/o N-alcoximetilo, son útiles como productos intermedios para modificar otros materiales que contienen un grupo complementariamente reactivo. Por ejemplo, reaccionan con materiales que contienen hidroxilo tales como celulosa, almidón y ésteres y éteres de celulosa que no han sido completamente esterificados o ete- rificados, y con materiales que contienen amida, tales como nylones de poliamida, lana, seda, caseína u otros materiales proteínicos. Se puede recurrir a la reacción con estos materiales con diversos fines, a saber, rigidizar los materiales; hacer inarrugables o resistentes a las arrugas a dichos materiales, especialmente algodón, rayón y nylón; reducir la contracción y estabilizar contra la contracción a materiales tales como lana, algodón y rayón; hacer a cualquiera de tales materiales resistentes al agua y/o repelentes del agua, y/o lubricarlos, especialmente



aplicando las composiciones más hidrófobas. Comparado con la acrilamida, metacrilamida, las alquencilguanaminas conjugadas de las patentes anteriores, y sus derivados N-metilolados y N-alcoximetilados, los monómeros del presente invento no experimentan las reacciones de adición de Michael con agua, alcoholes, aminas y similares bajo condiciones alcalinas. Son menos tóxicos y más estables termicamente; usualmente no necesitan inhibidor de la polimerización bajo condiciones normales de almacenamiento, e implican menos problemas y/o menos difíciles para fabricar y manipular, y su fabricación es menos cara que las alquencilguanaminas conjugadas análogas antes mencionadas.

Como ilustración de este tipo general de utilización, un material de celulosa, en la forma de fibras, filamentos, tejidos de telar o de punto o velos de carda, u otras estructuras tejidas, es impregnado con una solución que contiene de 5% a 25% de un monómero del presente invento, especialmente uno que contiene grupos N-metilol o N-metoximetilo, y después la tela tratada es sometida a condiciones bajo las cuales el monómero es polimerizado por adición vinilica (es decir en el doble enlace) y son hechos reaccionar también con grupos hidroxilo en la molécula de celulosa. Esto se puede lograr incluyendo dentro la solución impregnadora utilizada para aplicar el monómero, o aplicando al tejido antes o después de dicha impregnación, un iniciador de radicales libres para la polimerización por adición del monómero, que es de carácter ácido tal como persulfato de amonio o, si no es ácido, el iniciador (tal como hidroperóxido de butilo terciario) está acompañado por un ácido tal como uno cualquiera de los

326641



5 anteriormente mencionados. De esta manera, el monómero de guanamina penetra en el material de celulosa y se polimeriza para crear una molécula de cadena larga que en numerosas posiciones queda unida a las moléculas celulósicas por medio de enlaces éter que resultan de la reacción de los grupos metilol en el polímero con los grupos hidroxilo de la celulosa. Alternativamente, el monómero puede ser polimerizado por adición vinílica, utilizando un iniciador de radicales libres antes o después de que se efectúe la  
10 reacción con la celulosa a través de los grupos metilol. Sin embargo, se prefiere el trabajo simultáneo o de un solo paso y es generalmente más eficaz para una cantidad dada de monómero. Por este procedimiento los materiales celulósicos pueden tener tan aumentada su resistencia a la  
15 formación de arrugas que se obtienen fácilmente ángulos de recuperación de arrugas tan altos como 145° o más. Además, la pérdida de resistencia a la tracción como resultado de cloración seguido de un secado y planchado es reducida  
20 marcadamente en comparación con la obtenida si el monómero se hiciese reaccionar simplemente con la molécula de celulosa por medio de un catalizador alcalino.

Para lograr propiedades de inarrugable, se puede añadir de 1% a 25% en peso, basado sobre la celulosa, de un monómero que contiene N-metilol o N-alcoximetilo del presente invento, directamente a una solución celulósica de hilatura tal como celulosa cuproamoniaca, y la hilatura se lleva a cabo de la misma manera que se describe en la patente USA 3.093.446, y la descripción de la misma está incorporada aquí como referencia.

30 Los copolímeros que contienen desde aproxi-

326641



madamente 1/4 a 30% en peso de los compuestos de fórmula (V) son particularmente valiosos en la producción de materiales de recubrimiento en la forma de polímeros en emulsión o de polímeros en solución, siendo utilizados los últimos como lacas o esmaltes. Las dispersiones en emulsión acuosa de dichos copolímeros están adaptadas para ser utilizadas como pinturas con base de agua o para ser incluidas en soluciones alcalinas de hilatura, tales como soluciones de celulosa cuproamoniacal o viscosa, para modificar las características de teñido y las características de retención de la humedad. Se pueden producir copolímeros que contienen aproximadamente 1/2 a 30% de un compuesto de fórmula (V) con metacrilato de metilo u otros ésteres de ácido acrílico o metacrílico o mezclas de los mismos en soluciones de disolventes orgánicos tales como en xileno y acetato de butoxi-etilo o mezclas de los mismos, y ser utilizados como lacas que están caracterizadas por una adhesión sobresaliente a una amplia variedad de substratos, incluyendo metales sin revestir e imprimados, tales como acero laminado en frío sin revestir, aluminio y latón y otras sustancias tales como vidrio, placas de amianto-cemento, madera, cuero papel y productos textiles.

Copolímeros que contienen aproximadamente 1 a 30% en peso de un compuesto de fórmula (V) que contienen grupos N-metilol y/o N-alcoximetilo con acrilato de etilo, acrilato de butilo o similares, son útiles como aglutinantes para telas no tejidas y para reducir la contracción de la lana. Para estos fines pueden ser aplicados en dispersiones acuosas de una concentración desde 10% a 30% ó más de manera que se deposita sobre la tela apro-

326641



madamente 5% a 15% o incluso hasta 150% en peso del copolímero. Después de secar, la tela tratada puede ser calentada a 104,5-177°C durante un periodo desde  $\frac{1}{2}$  minuto a 15 minutos. Dispersiones acuosas similares preparadas por la copolimerización en emulsión de un monómero de fórmula (V) con esteres acrílicos y especialmente acrilato de butilo o acrilato de etilo son útiles, con o sin pigmento, para el recubrimiento primario del cuero.

Los copolímeros pueden ser aplicados como recubrimientos de fusión en caliente. Pueden ser aplicados como solución en disolventes orgánicos tales como tolueno, xilenos, n-butanol, dimetilformamida o mezclas de los mismos. Si se desea, los copolímeros pueden ser preparados inicialmente en el disolvente con el cual se pretende que sean aplicados en recubrimiento, en impregnación y similares. Los copolímeros son también recubrimientos útiles cuando están mezclados con resinas alcídicas y son cocidos bajo catalizadores ácidos a 149°C. Con detalle más específico, copolímeros en solución que contienen de 20 a 30% en peso de 4-pentenoguanamina alcoximetilada pueden ser mezclados con resinas alcídicas no secantes, incluyendo poliésteres de polioles alifáticos saturados que tienen de 2 a 6 átomos de carbono y 2 a 4 grupos hidróxilo obtenidos a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos o aromáticos que tienen de 6 a 12 átomos de carbono, y tales poliésteres modificados por aceites no secantes, estando las proporciones de relación en peso entre el copolímero y la resina alcídica en el margen de 1:10 a 10:1. Composiciones de recubrimiento transparentes o pigmentadas formadas a partir de dicha mezcla y provistas de un cataliza



5      dor ácido pueden ser aplicadas como un esmalte para aparatos  
y cocidos de 120 a 175°C durante un periodo desde 5 a 15  
minutos a la más alta temperatura hasta una hora a las tem-  
peraturas inferiores. También, los copolímeros pueden ser  
aplicados como dispersiones acuosas obtenidas por copolime-  
rización en emulsión.

10      Las dispersiones acuosas de copolímeros inso-  
lubles en agua del presente invento son especialmente úti-  
les. Las dispersiones de copolímeros así obtenidas pueden  
ser empleadas directamente con o sin dilución con agua pa-  
ra el recubrimiento de materiales tales como papel, cuero,  
materiales textiles, materiales cerámicos y metales que  
pueden estar sin recubrir o imprimados con imprimadores  
comerciales conocidos. Pueden ser también empleados para  
15      el recubrimiento de piedra, cemento, hormigón, ladrillos,  
placas de fibrocemento, bloques de escoria y otras super-  
ficies de albañilería que son sometidas ordinariamente a  
condiciones húmedas durante la utilización, con el fin de  
crear sobre las mismas recubrimientos resistentes al agua.  
20      Dichos recubrimientos sirven para evitar la lixiviación  
del calcio, magnesio y otras sales normalmente presentes  
en los tipos de productos cementicios que ordinariamente  
pueden causar eflorescencias, es decir la formación de una  
desfiguración o descoloración blanca en la superficie de  
25      los productos al humedecerse.

30      En general, las dispersiones acuosas o las  
soluciones en disolventes orgánicos de los copolímeros pue-  
den ser empleados en forma de una composición transparente  
para proporcionar un recubrimiento transparente, brillante,  
claro y delgado de naturaleza altamente decorativa. Si se

32664 ↑ 22



desea, sin embargo, se pueden incluir colorantes, materiales de carga o pigmentos, variando la cantidad dependiendo del fin particular para el que se proyecta la composición, para preparar pinturas con base de agua o composiciones similares. Ejemplos de pigmentos insolubles en agua que se pueden utilizar incluyen pigmentos azóicos y lacas azóicas, pigmentos de ftalocianina, colorantes de tina en su forma insoluble en agua, y pigmentos inorgánicos tales como negro de humo, óxidos de hierro, amarillos de cromo, dióxido de titanio y litopon. Se pueden incluir también metales en polvo o en escamas tales como aluminio, bronce, latón, cromo u oro. Se pueden utilizar, si se desea, mezclas. La proporción de pigmento utilizado puede variar entre aproximadamente 5 y 100% en peso, basado sobre el peso del copolímero.

Cuando los copolímeros en la forma de látices acuosos, dispersiones o las denominadas "emulsiones", están proyectados para recubrir o impregnar papel, productos textiles, cuero u otros materiales flexibles, deberán tener una temperatura aparente de transición de segundo orden,  $T_i$ , que no esté por debajo de 20°C, por ejemplo desde -40°C a 20°C; aunque, para otros fines, se pueden utilizar copolímeros con un  $T_i$  hasta de 150°C

El valor de  $T_i$  aquí indicado es la temperatura de transición o de inflexión que se encuentra representando gráficamente el módulo de rigidez en función de la temperatura. Un método conveniente para determinar el módulo de rigidez y la temperatura de transición está descrito por I. Williamson, British Plastics 23, 87-90, 102 (Septiembre de 1950). El valor de  $T_i$  aquí utilizado es el determinado a 300 kg/cm<sup>2</sup>.

32664 17



Las dispersiones acuosas, o soluciones en di  
solventes orgánicos, de los copolímeros insolubles en agua  
del presente invento pueden ser utilizados para la estabi  
lización de telas de lana contra la contracción al lavar,  
5 como acabados repelentes del agua para telas, como agluti  
nantes para las fibras en telas no tejidas, y como recubri  
miento de respaldo para diversos tipos de telas, tales co  
mo telas de pelo, especialmente las proyectadas para ser  
utilizadas en alfombras o felpudos, dando cuerpo a las te  
10 las y evitando el deshilachado.

Los polímeros del presente invento propor  
cionan una buena adhesión a fibras celulósicas y a fibras  
sintéticas de polímeros de nylon y de acrilonitrilo. Ban  
das no tejidas unidas con éstas muestran una excelente re  
15 sistencia a la decoloración y a la rigidización por expo  
sición al calor y a la luz ultravioleta. Los polímeros  
son excelentes para impregnar y unificar los respaldos fi  
brosos utilizados para fabricar cintas de protección o en  
mascaramiento, comunicando a éstas estabilidad contra los  
20 disolventes.

Los polímeros del invento que contienen gru  
pos N-metilol o N-metoximetilo son útiles para respaldar te  
las tejidas, y especialmente telas de pelo utilizadas en  
tapicería. La reticulación obtenida por un curado a fon  
25 do puede aumentar significativamente en esta solidifica  
ción, la resistencia a la tracción de la película y de la  
estructura respaldada como un todo y puede mejorar sustan  
cialmente la resistencia de las costuras de éstas, depen  
diendo de la constitución particular de la tela y de la  
30 cantidad de polímero aplicado. Los polímeros del presente

32664 T



invento son especialmente útiles en la producción de te-  
las con respaldo en las que pueden ser aplicados antes de  
teñir. A causa de su capacidad de ser curados a un esta-  
do altamente reticulado, las telas con respaldo pueden ser  
5 fácilmente teñidas después de esto sin perturbar al respal-  
do.

Las composiciones son particularmente útiles  
en la preparación de composiciones de estampación con pig-  
mentos y de tinción con pigmentos para aplicación a telas  
10 textiles.

En todas las utilizaciones en las que se a-  
plican los recubrimientos polímeros formados a partir de  
los polímeros del invento que contienen grupos N-metilolo  
N-metoximetilo, estos pueden ser insolubilizados y hechos  
15 de esta manera bastantes duraderos, por secado con o sin  
envejecimiento a la temperatura ambiente, por prolongada  
exposición a la atmósfera normal en climas de alta tempe-  
ratura, o calentando los artículos recubiertos o impregna-  
dos con los recubrimientos polímeros aquí descritos hasta  
20 una temperatura de 93°C a 399°C durante periodos de tiem-  
po desde unos pocos segundos en el límite superior del mar-  
gen de temperaturas mencionado, hasta una hora o más en la  
parte inferior del mismo margen. Temperaturas de 143,5°C  
hasta 154,5°C durante 10 a 20 minutos son bastantes satis-  
25 factorias. Un catalizador ácido para acelerar esta inso-  
lubilización puede ser incluido tal como se describe segui-  
damente. La cualidad de insolubilización o de termoendu-  
recimiento de estos polímeros puede ser modificada, si se  
desea, y la insolubilización de cualquiera de los polímé-  
30 ros de un compuesto de fórmula (V) se puede efectuar por  
reacción conjunta con un reaccionante polifuncional, tal

32664127



como un poliisocianato, un poli-epóxido, o un condensado de aminoplasto termoendurente. Así, por ejemplo, las composiciones acuosas de recubrimiento formadas por estas dispersiones de copolímeros pueden ser modificadas por la adición de una pequeña proporción de determinados condensados solubles en agua o autodispersables, de urea-formaldehído, N,N'-etilenourea-formaldehído y de aminotriazina-formaldehído, así como un catalizador ácido. Así, se puede utilizar condensados de penta-metilol o hexa-metilol melamina o condensados metilados de penta-metilol o hexa-metilol melamina obtenidos por eterificación con alcohol metílico. La proporción de condensado utilizada está entre 1/20 a 1/3 del peso de copolímero. Preferiblemente, el condensado es empleado en aproximadamente 10 a 20% en peso del copolímero.

Las composiciones de recubrimiento modificadas pueden ser obtenidas simplemente por la disolución del reaccionante polifuncional, tal como el condensado de formaldehído, dentro de la dispersión acuosa del copolímero en emulsión preparado tal como se indica anteriormente. Además, un catalizador ácido es disuelto también preferiblemente en la dispersión acuosa del copolímero y del condensado.

Tal como se ha especificado, la composición acuosa de recubrimiento puede contener una pequeña proporción, que oscila entre aproximadamente 0,1 a 2% en peso de la composición acuosa, de un catalizador ácido para acelerar la condensación del recubrimiento a un estado insoluble e infusible. Por "insoluble" en este punto, se entiende la insolubilidad no solo en agua sino también en disolventes

326641



29  
5    órganicos en general. Ejemplos del catalizador ácido son  
ácido oxálico, fosfato de amonio, tiocianato de amonio,  
trifluoruro de boro, eterato de etilo, sales de ácido clor  
hídrico o de otros ácidos de una amina hidroxialifática,  
10 incluyendo 2-metil-2-amino-propanol, 2-metil-2-amino-1,3-  
propanodiol, tris(hidroximetil)aminometano, 2-fenil-2-ami  
no-1-propanol, 2-metil-2-amino-1-pentanol, 2-amino-butanol,  
trietanolamina y 2-amino-2-etil-1-butanol y también cloru  
ro de amonio, clorhidrato de piridina y oxalato de bencil  
15 dimetilamina. Las sales de amina son catalizadores laten  
tes solubles en agua sustancialmente neutros a la tempera  
tura ordinaria pero se disocian en componentes volátiles,  
uno de los cuales es ácido a las temperaturas elevadas uti  
lizadas para la cocción y curado, de manera que el catali  
20 zador, después de ejercer su efecto acelerador, es descar  
gado automáticamente durante la etapa de caldeo o de cura  
do.

Además de los otros ingredientes, las disper  
siones acuosas de los polímeros del presente invento pue  
25    den contener un agente espesador soluble en agua, tal como  
goma de tragacanto, éteres de celulosa solubles en agua,  
poli-alcohol vinílico o poliacetato de vinilo parcialmente  
saponificado, o copolímeros de 30 a 60% de ácido acrílico  
o metacrílico con 70 a 40% de acrilato de etilo o metilo.  
25    Las dispersiones acuosas pueden contener un álcali debil o  
por ejemplo acetato de sodio, carbonato de sodio, cal, mor  
folina, N-metilmorfolina, trietilamina, o amoniaco, inclu  
yendo, si se desea, una mezcla de sustancias solubles en  
agua que forman un tampón débilmente alcalino convencional.  
30    Las proporciones de los diversos ingredientes en las disper

326641



siones acuosas pueden ser variadas ampliamente, y son ajustadas de cualquier manera conveniente de manera que las dispersiones o pastas tengan una consistencia apropiada para su aplicación por la técnica particular a emplear para este fin.

Después de la aplicación de las composiciones de impregnación o recubrimiento termoendurentes del presente invento a cualquier substrato que se considere, el material recubierto o impregnado es secado, por simple exposición a la atmósfera ambiente o siendo sometido a temperaturas elevadas tales como hasta 60 a 82°C. Después de esto, el material recubierto puede ser sometido a una operación de cocción o curado que comprende someterlo a una temperatura entre aproximadamente 82°C hasta 399°C durante un tiempo que es inversamente proporcional a la temperatura. Por ejemplo, en el margen superior de temperatura, el tiempo puede ser de 3/4 de hora hasta algo por encima de 1 hora, p. ej. 1-1/4 horas de duración; mientras que en la parte superior del margen de temperaturas, el tiempo puede ser del orden de 10 segundos a 5 minutos de duración. En un margen intermedio preferido de aproximadamente 143,5°C hasta 154,5°C, se puede emplear un periodo de tiempo de aproximadamente 10 minutos a 20 minutos. La operación de caldeo sirve para hacer a la composición de recubrimiento insoluble en líquidos orgánicos, así como en agua, y también infusible. El límite superior de temperaturas y su duración deberán ser seleccionados y correlacionados de tal manera que se evite la descomposición u otro daño para el artículo recubierto o impregnado. En algunos casos, la insolubilización puede ser obtenida por envejecimiento

32664 127



a la temperatura ambiente sin necesitar una operación de caldeo.

Las composiciones pueden ser aplicadas a los substratos de cualquier manera apropiada tal como por pul  
5 verización, aplicación con brocha, recubrimiento con rodillos, inmersión, recubrimiento con cuchillas espátula, etc. El exceso del material aplicado puede ser eliminado o lavado por cualquier operación apropiada de restregado o frotado tal como entre rodillos de presión, por frotado o  
10 restregado por aire o por medio de una cuchilla o espátula. Después de ésto, el recubrimiento puede ser secado y curado tal como se indica anteriormente. Además del simple secado al aire, se puede emplear para este fin aire ca  
15 lentado en un horno o en un secador de túnel, irradiación tal como por medio de lámparas infrarrojas, o por inducción eléctrica de campos de inducción electromagnéticos o electrostáticos de alta frecuencia. La operación de cocción o de curado se puede lograr por utilización de cualesquiera dispositivos de caldeo apropiados tales como  
20 lámparas infrarrojas o dispositivos electromagnéticos o electrostaticos de inducción de alta frecuencia.

Cuando las composiciones de recubrimiento son aplicadas a substratos que tienen grupos reactivos tales como papel o productos textiles formados por fibras  
25 celulósicas o proteínicas, se cree que el substrato puede tomar parte en la reacción durante el curado y la cocción de manera que el copolímero ( y el condensado de formaldehido, o poliisocianato o poliepóxido, si están presentes) y el substrato son combinados químicamente, con lo  
30 que se obtiene una sobresaliente adhesión, duración, y

326641

22 JUN



resistencia al agua, al lavado, al lavado en máquina y a los disolventes, incluyendo los utilizados para la limpieza en seco, tales como percloroetileno, tetracloruro de carbono y naftas disolventes.

5 El presente invento proporciona nuevos copolímeros termoplásticos, termoendurecibles y/o termoendurentes que combinan las cualidades de eficacia y economía. El componente de fórmula (V) incluso en una pequeña cantidad total de 0,5 a 4,5% en peso del copolímero proporciona una mayor eficacia de curado, en términos de temperatura y tiempo para un sistema de catalizador dado, que la que se puede obtener a partir de copolímeros análogos anteriormente conocidos del tipo termoendurente, algunas veces incluso cuando el último copolímero es utilizado con un reaccionante polifuncional auxiliar tal como formaldehído o un condensado de formaldehído, por ejemplo con melamina. Por ejemplo, en la unión de una tela no tejida, la aplicación de un copolímero que contiene acrilamida o metacrilamida (que no contiene grupos metilol) en unión con formaldehído libre, siendo las mismas las otras condiciones, no se producen productos que tienen la resistencia al lavado en máquina y a la limpieza en seco obtenida con los copolímeros que contienen N-metilol del presente invento. El grado de curado puede ser determinado convenientemente ensayando una tela no tejida unida con los copolímeros en cuanto a su duración frente al lavado doméstico en máquina, frente al lavado comercial en máquina y frente a la limpieza en seco. Las dispersiones acuosas del presente invento son bastante estables, quedando sustancialmente inalteradas al almacenar a 38°C durante periodos de 3 a 8 meses.

10

15

20

25

30

326641



Para ayudar a los técnicos en la materia a practicar el presente invento, se sugieren los siguientes modos de trabajo a título de ilustración, estando las partes y porcentajes en peso y las temperaturas en  $^{\circ}\text{C}$  salvo que se indique específicamente lo contrario.

1) Preparación de 4-pentenoguanamina

Una mezcla de 34,5 partes de dicianidamida, 100 partes de 4-pentenonitrilo (4-ciano-1-butenol), 11,5 partes de metanol y 7,7 partes de 50% de base de colina (de hidróxido [2-hidroxiethyl] trimetilamonio) en metanol, es agitada y calentada a la temperatura de reflujo ( $92^{\circ}\text{C}$ ). Se continúa el reflujo durante 24 horas, durante cuyo periodo la temperatura baja a  $88^{\circ}\text{C}$ . La mezcla es enfriada y el producto sólido es recogido en un filtro y lavado con acetona fría para dar 67,8 partes (99% de rendimiento) de 4-pentenoguanamina. La recristalización a partir de agua proporciona cristales blancos de punto de fusión  $192-195^{\circ}$

Análisis

Calculado para  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_5$ : C, 50.89%;  
H, 6.74%; N, 42.40%.  
Encontrado: C, 50.72%; H, 6.76%; N, 42.64%.

La destilación del filtrado a partir de la mezcla de reacción proporciona una recuperación de 80% de la cantidad teórica de 4-pentenonitrilo no reaccionado.

2) N,N'-dimetilol-4-pentenoguanamina

El pH de una mezcla de 8,25 partes de 4-pentenoguanamina y 9,27 partes de formaldehído acuoso al 37% es ajustado a 9,4 con una solución acuosa al 20% de hidróxido de sodio. La mezcla es calentada a  $70-80^{\circ}\text{C}$  y la temperatura es mantenida durante 15 minutos y después se en-

326641



fria. La concentración de la solución en un evaporador giratorio da como resultado un aceite el cual, cuando es vertido en metanol, proporciona un rendimiento de 84% en cristales blancos. La recristalización a partir de metanol dá dimetilol-4-pentenoguanamina, punto de fusión 70°C.

3) 4-pentenoguanamina metilolada

Una mezcla de 97 partes de formaldehído acuoso al 37%, 8 partes de 4-pentenoguanamina y 2 partes de carbonato de potasio, es calentada durante 29,5 horas a 95°C y después es dejada enfriar. Se forma un producto aceitoso insoluble y se separa. El aceite es una mezcla de todos los productos metilolados posibles predominando los materiales tetra- y tri-sustituídos.

4) N,N'-dimetoximetil-4-pentenoguanamina

Una solución que contiene 16,5 partes de 4-pentenoguanamina, 7,27 partes de paraformaldehído al 91%, 76,8 partes de metanol y 1 parte de ácido fórmico al 90%, es calentada a la temperatura de reflujo (70°C) durante 14 horas. La mezcla es entonces concentrada hasta la mitad de su volúmen y es enfriada en hielo. La dimetoximetil-4-pentenoguanamina cristaliza con un rendimiento de 49,5%, punto de fusión 121-123°C.

Analisis

Calculado para  $C_{11}H_{19}N_5O_2$ : C, 52.16%;  
H, 7.56%; N, 27.65%  
Encontrado C, 52.21%; H, 7.56%; N, 27.80%.

5) N,N'-dimetoximetil-4-pentenoguanamina

A una solución de 1,5 partes de dimetilol-4-pentenoguanamina en 10 partes de metanol se añaden 0,15 partes de ácido fórmico al 90%. La mezcla es calentada a

326641



la temperatura de reflujo y después separada para dar dimetoximetil-4-pentenoguanamina.

6) N,N'-dibutoximetil-4-pentenoguanamina

Una mezcla de 10 partes de n-butanol, 1 parte de dimetilol-4-pentenoguanamina y 0,1 partes de ácido fórmico al 90%, es calentada a la temperatura de reflujo durante 1 hora y después separada y enfriada para dar un aceite que cristaliza al reposar. La recristalización a partir de etanol al 95% proporciona un rendimiento de 90% de cristales blancos de N,N'-dibutoximetil-4-pentenoguanamina, punto de fusión 78-80°C.

Análisis

Calculado para  $C_{17}H_{31}N_2O_2$ : C, 60.50%; H, 9.26%; N, 20.76%.

Encontrado: C, 60.53%; H, 9.22%; N, 20.57%.

7) Condensación de 4-pentenoguanamina, formaldehído y metanol.

Una mezcla de 50 partes de 4-pentenoguanamina, 79,9 partes de paraformaldehído al 91%, 232,7 partes de metanol y 3 partes de ácido fórmico al 90%, es calentada a la temperatura de reflujo durante 22 horas y después es separada bajo vacío a una temperatura de 70°C a 25 mm. El producto, 102 partes, es un líquido compuesto predominantemente por tetrametoximetil-4-pentenoguanamina y trimetoximetil-4-pentenoguanamina y que contiene pequeñas cantidades de productos di- y mono-alcoholados. La tetrametoximetil-4-pentenoguanamina pura, un líquido de punto de ebullición 170-178°C/0,18 mm de Hg y la trimetoximetil-4-pentenoguanamina pura, punto de fusión 65-66°C, pueden ser aisladas por destilación en alto vacío.

326641



8) Condensación de 4-pentenoguanamina, formaldehído y n-butanol.

Se puede seguir el procedimiento de 7) utilizando 270 partes de n-butanol en lugar de metanol. El producto, 124 partes, es un líquido que comprende predominantemente tetra- y tri-butoximetil-4-pentenoguanamina.

9) Homopolimerización de 4-pentenoguanamina.

Una mezcla de 25 partes de 4-pentenoguanamina, 50 partes de metil Cellosolve (2-metoxietanol) y 1,54 partes de peróxido de di-ter-butilo es calentada a 125°C y mantenida a esta temperatura durante un periodo de 24 horas. Después, la solución es enfriada y el metil Cellosolve es separado por evaporación. Un sólido blanco es precipitado a partir de la pasta espesa obtenida por adición de agua. El lavado con agua caliente hace que el polímero resulte aceitoso; el enfriamiento origina solidificación. El producto sólido blanco funde por encima de 250°C y tiene un análisis elemental concordante con el esperado para el homopolímero.

10) Polimerización en emulsión de acrilato de etilo y 4-pentenoguanamina metilolada.

Una emulsión de monómeros consistente en 160,0 partes de acrilato de etilo, 6,6 partes de 4-pentenoguanamina, 10,0 partes de una solución al 37% de formaldehído, 11,9 partes de Tritón X-405 (ter-octilfenoxipoli(40)etoxietanol), 0,6 partes de una solución al 27% de laurilsulfato de sodio y 393,6 partes de agua desionizada, es cargada en un matraz de reacción de vidrio provisto con una atmósfera de nitrógeno. La emulsión es agitada, enfriada a 15°C y cargada con 0,20 partes de hidrosulfito de sodio,

326641 22 JUL



5,0 ml de una solución al 0,175% de sulfato ferroso hepta  
hidratado y 15,0 ml de una solución al 1,28% de persulfa-  
to de potasio. Cuando la reacción ha alcanzado su tempera-  
tura máxima (60-62°C), una segunda carga de emulsión de  
5 monómeros consistente en 320,0 partes de acrilato de eti-  
lo, 13,4 partes de 4-pentenoguanamina, 20,0 partes de una  
solución al 37% de formaldehído, 23,8 partes de Trifón X-405,  
1,3 partes de una solución al 27% de laurilsulfato de sodio,  
0,30 partes de hidrosulfito de sodio y 142,0 partes de agua  
10 desionizada, es añadida simultáneamente con 47,5 ml de una  
solución al 1,28% de persulfato de potasio de manera que  
se mantiene una temperatura de 61-63°C. Después que se han  
completado las adiciones, se continúa la agitación hasta  
que se observa una disminución de 1° en la temperatura de  
15 reacción. En este punto se añaden porciones de 0,25 ml  
de hidroperóxido de ter-butilo al 70% y porciones de 1,5  
ml de hidrosulfito de sodio al 2,0% hasta que cesa el au-  
mento de temperatura con adición de iniciador "chaser".  
Se continúa la agitación hasta que se observa una marcada  
20 disminución en la temperatura, en cuyo momento se aplica  
un baño de hielo para llevar la temperatura de la mezcla de  
reacción a 25°C. El latex final tiene un pH de 5,4, un  
contenido en sólidos de 44,3% y una viscosidad Brookfield  
de 20 centipoises a la temperatura ambiente. La incorpora-  
25 ción de monómero funcional es de 75-66%.

11) Un polímero en emulsión preparado como  
en 10) es ajustado a un pH 3 y a un contenido en sólidos  
de 15%. Se añade un catalizador de cloruro de amonio  
(0,5%) y el latex es impregnado sobre bandas cardadas de  
30 viscosa que pesaban de 14'5 a 17 g/m<sup>2</sup>. Las bandas no te-

326641



jidias impregadas son secadas a la temperatura ambiente.  
Un curado a 104,5°C durante 2 minutos proporciona una ban  
da unida que resiste a 22 lavados.

5                   12) Una solución que comprende 57,0 partes  
de metacrilato de metilo, 75,0 partes de acrilato de buti  
lo, 3,0 partes de ácido metacrílico y 0,45 partes de peró  
xido de dicumilo, es añadida en el curso de 2 horas a un ma  
traz de reacción que contiene 15,0 partes de 4-pentenogua  
namina y 150,0 partes de acetato de 2-etoxietilo, manteni  
10                   da a reflujo por medio de caldeo externo. Se continuan la  
agitación y el caldeo durante un total de 12 horas con a-  
diciones periódicas de 0,15 partes de peróxido de dicumilo en  
las horas 4a, 5a y 6a. La viscosidad Gardner-Holdt de la  
solución de resina es de Q+ para aproximadamente con 50%  
15                   de sólidos de resinas.

                  13) A 150,0 partes de la resina obtenida en  
12) anteriormente se añaden 46,9 partes de una solución  
al 40% de n-butilhemiformal en n-butanol y 2,68 partes de  
una solución al 35% de ácido p-toluenosulfónico en isopro  
20                   panol (que representa 1% de catalizador sobre el total de  
sólidos). Esta composición es extendida sobre acero lami  
nado en frio hasta un espesor de película seca de 0,04 mm  
y es cocida a 149°C durante 30 minutos. Con fines de com  
paración, otra porción de la solución de resina sin cata  
25                   lizador añadido de ácido p-tolueno-sulfónico es también  
cocida sobre acero laminado en frio a 149°C durante 30 mi  
nutos.

                  El recubrimiento transparente, curado en pre  
sencia de catalizador, pasa con éxito un doblado sobre un  
30                   mandril de 3 mm de diámetro, tiene una dureza de lápiz HB,

326641 22



muestra excelente adhesión y se reblandece hasta una dureza de lápiz 6B después de 30 minutos de exposición al acetato de 2-etoxietilo. En contraste, la muestra cocida sin catalizador se disuelve en acetato de 2-etoxietilo.

5                   14) A 150,0 partes de la solución de resina obtenida en 12) anteriormente se añaden 37,50 partes de una solución al 50% de un condensado de melamina-butilada formaldehído. Esta composición es extendida sobre acero laminado en frío hasta una película seca de 0,04 mm  
10 de espesor y es cocida a 149°C durante 30 minutos.

El recubrimiento transparente curado pasa con éxito un doblado sobre un mandril de 3 mm de diámetro, tiene una dureza de lápiz HB, muestra una excelente adhesión y se reblandece hasta una dureza de lápiz de 6B después de 30 minutos de exposición a acetato, de 2-etoxi-  
15 etilo.

15) Una solución que comprende 95,0 partes de metacrilato de metilo, 125,0 partes de acrilato de butilo, 5,0 partes de ácido metacrílico y 3,75 partes de peróxido de benzoilo es añadida en el curso de 2 horas a un  
20 matraz de reacción que contiene 25,0 partes de 4-penteno-guanamina y 166,7 partes de n-butanol, mantenido a reflujo por medio de caldeo externo. Se continúan la agitación y el caldeo durante un total de 8 horas con adiciones  
25 periódicas de 0,25 partes de peróxido de benzoilo en las horas 3a, 4a y 5a. La viscosidad, Gardner-Holdt de la solución de resina es de Z-3+ para aproximadamente 60% de sólidos de resina.

16) 300,0 partes de la solución de resina obtenida en 15) son mezcladas con 20,65 partes de para-for-  
30

326647

22



maldehido, 1,26 partes de anhídrido maléico y 100,0 partes de xileno. La mezcla resultante es puesta entonces en reflujo bajo condiciones azeotrópicas durante 3 horas para separar el agua de reacción. El producto resinoso así for  
5 mado tiene una viscosidad Gardner-Holdt de T+para aproximadamente 55% de sólidos de resina. Esta composición es extendida sobre acero laminado en frío hasta un espesor de película seca de 0,04 mm y es cocida a 149°C durante 30 mi  
nutos.

10 El recubrimiento transparente curado pasa con éxito un doblado sobre un mandril de 3 mm de diámetro, tiene una dureza de lapiz B, muestra una excelente adhesión, tiene 17'2 cm. Kg. de resistencia al impacto inversa (medi  
da con un Gardner-Laboratory Impact Tester) y se reblandece hasta una dureza de lápiz 6B después de 30 minutos de ex  
15 posición a acetato de 2-etoxietilo.

17.- Una solución que comprende 96,0 partes de metacrilato de metilo, 80,0 partes de acrilato de butilo, 20,0 partes de permetoximetil-4-pentenoguanamina, 4,0  
20 partes de ácido metacrílico y 3,0 partes de peróxido de benzoilo, es añadida en el curso de 2 horas a un matraz de reacción invertido que contiene 30,0 partes de acetato de 2-etoxietilo y 170,0 partes de xileno mantenido a 112°C por medio de caldeo externo. Se continúan la agitación y  
25 el caldeo durante un total de 8 horas con adiciones periódicas de 0,2 partes de peróxido de benzoilo en las horas 3ª, 4ª y 5ª. La viscosidad Gardner-Holdt de la solución de resina es de 0+ para aproximadamente 50% de sólidos de resina.

18) A 400,0 partes de la solución de resina  
30 de 17) se añaden 5,7 partes de una solución al 35% de áci-

326641



do p-toluenosulfónico en isopropanol (que representa 1%  
de catalizador basado en los sólidos de resina). Esta com  
posición es extendida sobre acero laminado en frío hasta  
un espesor de película seca de 0,04 mm y es cocida a 149°C  
5 durante 30 minutos.

El recubrimiento transparente curado pasa con  
éxito un doblado sobre un mandril de 3 mm de diámetro,  
tiene una dureza de lápiz F, muestra excelente adhesión y  
se reblandece a una dureza de lápiz 6B después de 30 minu  
10 tos de exposición al acetato de 2-etoxietilo.

19) Preparación de 10-undecenoguanamina

Una mezcla de 43 partes de 10-undecenonitri  
lo, 22 partes de diciandiamida, 6 partes de base de colina  
al 50% en metanol y 100 partes de metil Cellosolve, es  
15 calentada a la temperatura de reflujo (125°C) durante 22  
horas. Durante este tiempo la diciandiamida se disuelve  
para dar una solución transparente. Un sólido precipita  
lentamente desde la solución caliente durante la reacción.  
La mezcla es enfriada y filtrada para dar 3 partes de só  
20 lido. La evaporación del filtrado proporciona 16 partes  
de producto sólido. La recristalización del sólido a par  
tir de metanol-agua da 13 partes de 10-undecenoguanamina  
cristalina y blanca, de punto de fusión 127-129°C.

Análisis:

25 Calculado para  $C_{13}H_{23}N_5$ : C, 62.61%;  
H, 9.30%; N, 28.09%.  
Encontrado: C, 62.45%; H, 9.19%;  
N, 28.02%.

20) Polimerización en emulsión de acrilato  
de etilo/10-undecenoguanamina.

Una emulsión de monómeros consistente en  
30 41,5 g de acrilato de etilo, 2,6 g de 10-undecenoguanamina

326641



5,3 g de una solución al 37% de formaldehido, 31 g de Tritón X-405, 0,2 g de una solución al 27% de lauril sulfato de sodio; 0,1 g de acetato de sodio y 113,2 g de agua desionizada, es cargada en un matraz de reacción de vidrio

5 provisto de una atmósfera de nitrógeno. La emulsión es agitada, enfriada a 15°C y cargada con 3,0 g de una solución al 3,33% de ácido isoascórbico, 1,5 ml de una solución al 0,175% de sulfato ferroso heptahidratado y 0,12 g de hidroperóxido de t-butilo al 70%. Cuando la reacción

10 ha alcanzado su temperatura máxima (52-54°C) una segunda carga de emulsión de monómeros que consiste en 99,5 g de acrilato de etilo, 6,4 g de 10-undecenoguanamina, 12,7 g de una solución al 37% de formaldehido, 7,6 g de Tritón X-405, 0,4 g de una solución al 27% de lauril sulfato de

15 sodio, 0,2 g de acetato de sodio, 0,2 g e ácido isoascórbico y 53,4 g de agua desionizada, es añadida simultáneamente con 0,25 g de hidroperóxido de t-butilo al 70%. Las velocidades de adición son controladas de manera que se mantiene una temperatura de 52-54°C. Después que se han

20 completado las adiciones, se continua la agitación y se observa una disminución de 1°C en la temperatura. En este punto se añaden 10 gotas de hidroperóxido de t-butilo al 70%. Después que se observa una marcada disminución en la

25 temperatura, se aplica un baño de hielo para llevar la temperatura de la mezcla de reacción a 25°C. El latex final tiene un pH de 5,4, un contenido en sólidos de 43,7% y una viscosidad Brookfield de 23 centipoises a la temperatura ambiente. Se obtiene un copolímero en emulsión de aproximadamente 95,6% de acrilato de etilo y 4,4% de 10-undeceno

30 guanamina.

326641

22



Esta dispersión de copolímero en emulsión, cuando se aplica como aglutinante para telas no tejidas por el procedimiento de 11) anterior, da una tela que resiste a 20 lavados.

5                    21) Una mezcla de 36,9 partes de 7-octeno-  
nitrito, 8,4 partes de diciandiamida, 2 partes de base de  
colina al 50% en metanol y 3 partes de metanol, es calen-  
tada a la temperatura de reflujo y mantenida en ésta duran-  
te 24 horas. La mezcla es entonces enfriada y filtrada pa-  
10                    ra dar 12 partes de producto sólido blanco, 7-octenoguan-  
amina.

                    22) Una mezcla de 137 partes de 2,2-dietil-  
4-pentenonitrilo, 28 partes de diciandiamida, 6,2 partes  
de 50% de colina en metanol y 9,3 partes de metanol, es  
15                    calentada a la temperatura de reflujo durante 36 horas y  
después es enfriada. La filtración proporciona 42 partes  
de 2,2-dietil-4-pentenoguanamina.

                    23) Una emulsión de monómeros que consiste en  
157,8 partes de acrilato de etilo, 8,8 partes de 2,2-die-  
20                    til-4-pentenoguanamina, 11,9 partes de Tritón X-405, 0,6  
partes de una solución al 27% de lauril sulfato de sodio,  
10,0 partes de una solución al 37% de formaldehído y 393,6  
partes de agua desionizada, es cargada en un matraz de reac-  
ción de vidrio provisto con una atmósfera de nitrógeno. La  
25                    emulsión es agitada, enfriada a 15°C, y cargada con 0,20  
partes de hidrosulfito de sodio, 5,0 ml de una solución al  
0,175% de sulfato ferroso heptahidratado y 15,0 ml de una  
solución al 1,28% de persulfato de potasio. Cuando la  
reacción ha alcanzado su temperatura máxima, una segunda  
30                    emulsión de monómeros que consiste en 315,7 partes de acri

326641



lato de etilo, 17,7 partes de 2,2-dietil-4-pentenoguanami  
na, 23,8 partes de Tritón X-405, 1,3 partes de una solu-  
ción al 27% de lauril sulfato de sodio, 20,0 partes de una  
solución al 37% de formaldehido, 142,0 partes de agua de-  
sionizada y 0,30 partes de hidrosulfito de sodio, se aña-  
5 de simultáneamente con 47,5 ml de una solución al 1,28% de  
persulfato de potasio. Las velocidades de adición son con-  
troladas de manera que se mantiene una temperatura de reac-  
ción desde -12C a +12C de la temperatura máxima original.  
10 Después que se han completado las adiciones, se continua  
la agitación hasta que se observa una disminución de 12C  
en la temperatura. En este momento se añaden 0,5 ml de hi-  
droperóxido de t-butilo al 70% y 3,0 ml de una solución al  
2,0% de hidrosulfito de sodio. El latex final que contie-  
15 ne un copolímero de aproximadamente 97,5 moles % de acrila-  
to de etilo y 2,5 moles % de 2,2-dietil-4-pentenoguanami-  
na es enfriado entonces a la temperatura ambiente.

24) Una emulsión de monómeros que consiste  
en 158,2 partes de acrilato de etilo, 8,5 partes de 7-octe-  
20 noguanamina, 11,9 partes de Tritón X-405, 0,6 partes de una  
solución al 27% de lauril sulfato de sodio, 10,0 partes de  
una solución al 37% de formaldehido y 393,6 partes de agua  
desionizada, es cargada en un matraz de reacción de vidrio  
provisto con una atmósfera de nitrógeno. La emulsión es  
25 agitada, enfriada a 152C y cargada con 0,20 partes de hi-  
drosulfito de sodio, 5,0 ml de una solución al 0,175% de  
sulfato ferroso heptahidratado y 15,0 ml de una solución al  
1,28% de persulfato de potasio. Cuando la reacción ha al-  
canzado su temperatura máxima, una segunda emulsión de mo-  
30 nimeros que consiste en 316,3 partes de acrilato de etilo,

320041



17,0 partes de 7-octenoguanamina, 23,8 partes de Tritón  
X-405, 1,3 partes de una solución al 27% de lauril sulfato  
de sodio, 20,0 partes de una solución al 37% de formaldehido,  
142,0 partes de agua desionizada y 0,30 partes de  
5 hidrosulfito de sodio, se añade simultáneamente con 47,5  
ml de una solución al 1,28% de persulfato de potasio. Las  
velocidades de adición se controlan de manera que se man-  
tiene una temperatura de reacción de -12 a +12 de la tem-  
peratura máxima original. Después que se han completado las  
10 adiciones, se continua la agitación hasta que se observa  
una disminución de temperatura de 12C. En este momento se  
añaden 0,5 ml de hidroperóxido de t- butilo al 70% y 3,0 ml  
de una solución al 2,0% de hidrosulfito de sodio. El la-  
tex final que contiene un copolímero de aproximadamente  
15 97,5 moles % de acrilato de etilo y aproximadamente 2,5 mo-  
les % de 7-octenoguanamina, es enfriado entonces a la tem-  
peratura ambiente.

En la precedente descripción y en las reinvin-  
dicaciones, las guanaminas cíclicas están provistas con nom-  
20 bres comunes que corresponden al nitrilo a partir del que se  
deriva la guanamina. Así, la 4-pentenoguanamina es la más  
simple de las abarcadas en la fórmula (II), a saber aquella  
en que R es  $H_2C = CH-CH_2$ , ya que este compuesto se puede ob-  
tener por la reacción de 4-penteno-nitrilo (o el nitrilo de  
25 ácido 4-pentenóico) con diciandiamida. Los prefijos numé-  
ricos se refieren a la posición del doble enlace en el ra-  
dical  $R-CH_2-C \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$  contando el carbono de este radical que es  
tá en el anillo de guanamina como el primer carbono del ra-  
dical citado.

30 Una nomenclatura alternativa que es aceptada

326641



22. III  
generalmente como la terminología correcta preferida define los compuestos como 2,4-diamino-s-triazinas sustituidas en la posición "6" del anillo de triazina con un grupo de alquenilo R-CH<sub>2</sub>- en que R es tal como se define anteriormente. Así, el compuesto más simple, anteriormente denominado 4-pentenoguanamina, es también denominado más correctamente 6-(3-butenil)-2,4-diamino-s-triazina. En este caso, la designación de la posición de insaturación en el grupo alquenilo se obtiene contando el carbono del grupo -CH<sub>2</sub>- en el grupo R-CH<sub>2</sub>- como el primer carbono del grupo alquenilo. Con esta descripción de la nomenclatura alternativa que se puede utilizar para denominar los compuestos monómeros del presente invento, los químicos pueden pasar a deseo desde un sistema de nomenclatura al otro.

15 Como nomenclatura aplicable adicional, véase también la patente USA 2.447.175, columna 1, líneas 39 a 55.

20 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 13 de Mayo de 1965, bajo el nº 455.613, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de ésta Patente de In-

326641

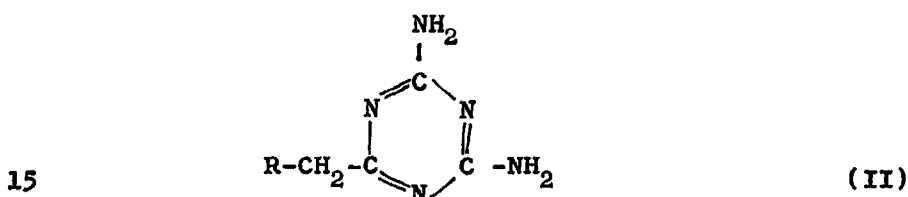


vención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un método para preparar 2-(omega-alquénil )-guanaminas, caracterizado por las operaciones de: (1) hacer reaccionar un nitrilo de un ácido alcanoi  
5 co de fórmula:

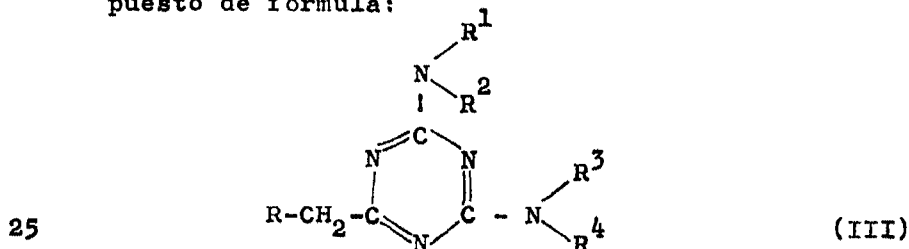


en la cual R es un grupo alquénilo que tiene de 3 a 9 átomos de carbono con un grupo terminal  $H_2C=C<$ , con dician  
10 diamida, en presencia de un catalizador básico y a una temperatura de aproximadamente 40°C a 200°C., para formar un compuesto de fórmula:



en la cual R se define según más arriba, y si se desea:

(2) hacer reaccionar dicho compuesto de fórmula II con un  
20 aldehido tal como formaldehido o una fuente del mismo, acetaldelido, butiraldehido o benzaldehido para formar un compuesto de fórmula:

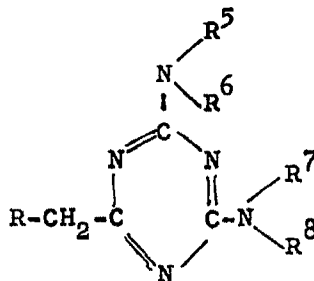


en la cual R se define como anteriormente y  $R^1, R^2, R^3$  y  $R^4$  son cada uno H o un grupo  $R'OH$  en el cual  $R'$  es el resto del aldehido empleado, con la condición de que por lo menos uno de dichos grupos  $R^1, R^2, R^3$  y  $R^4$  sea distinto de



H, y si se desea además: (3) hacer reaccionar los grupos R'OH de dicho compuesto de fórmula (II) con un alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> saturado, en un medio ácido, para formar así un compuesto de fórmula:

5



10

en el cual R se define como anteriormente, y R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> son cada uno H o H'OR'' en el cual R' se define como anteriormente y R'' es el resto de un alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> saturado, con la condición de que por lo menos uno de dichos grupos R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> sea distinto del H.

15

2.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicha operación de reacción (1) se desarrolla con un exceso de dicho nitrilo de fórmula (II) actuando como disolvente o en presencia de un disolvente orgánico diferente.

20

3.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que dicha operación de reacción se desarrolla a un pH de 1 a 11, preferiblemente de 6 a 9.

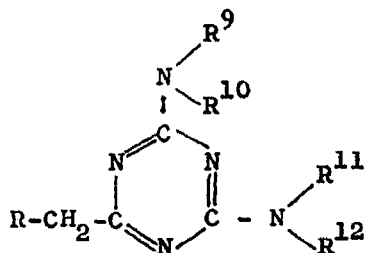
25

4.- Un método para preparar polímeros de 2-(omega alquenil)-guanaminas, caracterizado por homopolimerizar un compuesto de fórmula:

326641



27 JUL



(V)

5

en la cual R es un grupo alquenilo que tiene de 3 a 9 átomos de carbono y un grupo terminal  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}<$ , y  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$  y  $\text{R}^{12}$  son cada uno H, o  $\text{R}'\text{OH}$  en que  $\text{R}'$  es el resto de un aldehído tal como formaldehído o una fuente de él, acetaldéhído, butiraldehído o benzaldehído, o  $\text{R}'\text{OR}''$  en la cual  $\text{R}'$  es como se acaba de definir y  $\text{R}''$  es el resto hidrocarbonado de un alcohol ( $\text{C}_1\text{-C}_8$ ) saturado, o copolimerizar una mezcla de por lo menos un compuesto de fórmula (V) con por lo menos otro compuesto etilénicamente insaturado copolimerizable que tiene un grupo  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}<$ , efectuándose la polimerización o copolimerización en presencia de un iniciador o catalizador de radicales libres.

15

5.- Un método de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que dicha mezcla comprende de 0,5 a 99,5% en peso de la mezcla de por lo menos un compuesto de fórmula (V) y de 99,5 a 0,5% en peso de la mezcla de por lo menos otro compuesto etilénicamente insaturado copolimerizable que tiene un grupo  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}<$ .

20

6.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones 4 ó 5, caracterizado por el hecho de que la polimerización o copolimerización se efectúa en masa, en solución o por medio de una técnica de emulsión o suspensión.

25

7.- Un método de acuerdo con la reivindicación 4 para preparar polímeros de 2-(omega-alquenil)-gua

30



326641

22. III



8.- Un método de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que se emplea un copolímero de 0,5 a 99,5% en peso de por lo menos un compuesto de fórmula (II) y 99,5% a 0,5% en peso de por lo menos otro compuesto etilénicamente insaturado copolimerizable que tiene un grupo  $H_2C=C$  .

9.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones 7 u 8, caracterizado por el hecho de que la reacción entre el polímero y el reaccionante aldehídico se desarrolla a un pH de 1 a 11, preferiblemente de 6 a 9.

10.- UN METODO PARA PREPARAR 2-(OMEGA-ALQUE NILO)-GUANAMINAS"

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

15 Esta Memoria consta de cuarenta y siete hojas escritas por una sola de sus caras.

Madrid,

22. III. 1960

P. A.

Alberto de Elzaburu  
Por Poder

M E