



Case 5-2483⁺A

346479

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AGENTES PARA EL ACABADO DE SUPERFICIES", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY, A.G., residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevas triacinas céricas, procedimiento para su preparación, agentes para el acabado de superficies, que contiene como componentes estas nuevas triacinas céricas, así como procedimiento para preparación de tales agentes.

5.

Bajo el concepto "agentes para el acabado de superficies" son de comprender en la presente descripción los agentes que pueden hallar agrupación para proteger y para acabar superficies de todas clases, como por ejemplo para el tratamiento de superficies

10.

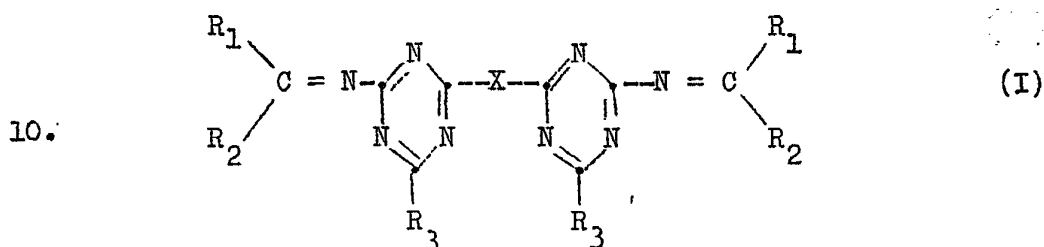
**POOR
QUALITY**



346479

de materiales inorgánicos, por ejemplo de piedra, gros, metal, etc., y de materiales orgánicos; por ejemplo de madera, cuero, materias sintéticas, textiles y papel.

5. Se hallado, que derivados de triacina de la fórmula general I



en la que

15. R_1 , R_2 y R_3 significan, independientemente entre sí, un grupo amino substituido por uno o dos radicales alifáticos o un heterociclo de nitrógeno de 3 a 7 miembros saturado, substituido o insubstituido, enlazado sobre un átomo de nitrógeno del anillo, que puede mostrar otros heteroátomos, y
20. X significa un radical bivalente de una amina polibásica o de un heterociclo de nitrógeno por lo menos bibásico, enlazado
- 25.



346479

do mediante dos átomos de nitrógeno diferentes en los dos anillos triácnicos, poseen propiedades cónicas y por ello son valiosos como componentes de agentes para el acabado de superficies.

5. cios.
- Como substituyentes alifáticos de un grupo amino R_1 , R_2 o R_3 pueden entrar en consideración radicales alifáticos de cadena abierta sustituidos, heterocíclicos, o cíclicos de cadena abierta.
10. En substituyentes alifáticos de cadena abierta, se trata de radicales alquílicos y alquenílicos de cadena rectilínea o ramificada con 1 a 22 átomos de carbono. El substituyente alifático de cadena abierta de un grupo amino primario es de preferencia uno con 6 a 22 y en especial con 10 a 22 átomos de carbono, mientras que en los radicales de cadena abierta de un grupo amino secundario, uno es de preferencia de un radical alquílico o alquénílico con 1 a 6 átomos de carbono y el otro uno de tales con 6 a 22 átomos de carbono. Estos radicales alquílicos o alquenílicos pueden ser insustituidos o estar sustituidos una o varias veces por grupos hidroxílicos o átomos de halógeno. Como heterocí-clos de nitrógeno saturados, enlazado sobre un átomo de nitrógeno del anillo pueden entrar en consideración de preferencia sistemas de anillo de 5 a 7 miembros.
- 15.
- 20.
- 25.



346479

embros, que pueden contener como miembros de anillo además de nitrógeno todavía otros heteroátomos, como oxígeno y azufre, por ejemplo pirrolidina, piperidina, piperacina, 1-alquimpiperacina, morfolina, tiomorfo-

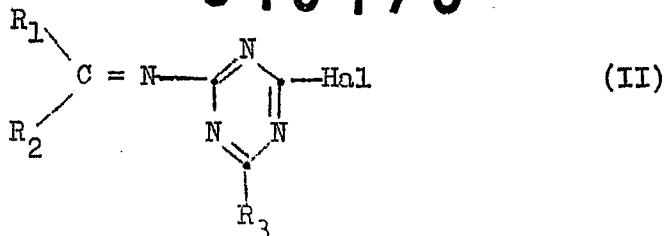
5. lina, así como hexahidro-acepinas y hexahidro-diacepinas. Estos heterociclos pueden ser insustituídos o estar sustituidos una o varias veces, por ejemplo mediante alquilo y halógeno-alquilo.

- Como radicales de aminas polibásicas que forman
10. el miembro de puente X, pueden entrar en consideración los radicales de poliamina alifáticas, como por ejemplo de etilendiamina, hexametildiamina, N,N-bis-(gamma-aminopropil)-N-etilamina, los radicales de poliaminas aromáticas o alicíclicas como por ejemplo de las fenilendiaminas, de las diamino-difenilalcanol, del 1-amino-3-aminometil-ciclohexano, de las poliaminas heterocíclicas, como por ejemplo de la 2,6-diaminopiridina así como los radicales de heterociclos de nitrógeno hidrogenados por lo menos bivásicos,
15. como por ejemplo el radical de la piperacina,
- 20.

Las nuevas triacinas de la fórmula general I se preparan, según la invención, al hacer reaccionar dos equivalentes de una 2-guanidino-4-amino-s-triacina de la fórmula general II



346479



5.

en la que

Hal significa un átomo de halógeno hasta el número atómico 35, y

10. R_1 , R_2 y R_3 significan, independientemente entre sí, cada una un grupo amino sustituido mediante uno o dos radicales alifáticos o un heterociclo de nitrógeno de 3 a 7 miembros saturados, insustituido o sustituido, enlazado sobre un átomo de nitrógeno del anillo, que puede mostrar otros heteroátomos,
15. con un equivalente de una amina polibásica o un compuesto heterocíclico conteniendo nitrógeno, por lo
20. menos bivásico en presencia de un agente ligador de ácido y a temperaturas entre 100 y 300° C, eventualmente en presencia de un disolvente o diluyente.

Como disolventes o diluentes pueden entrar en consideración en especial disolventes orgánicos de

25. alto punto de ebullición, cuyo punto de ebullición



346479

- se halla por encima de 100° C, por ejemplo hidrocarburos alifáticos y aromáticos, como fracciones de petróleo de elevado punto de ebullición, tolueno, xilenos; hidrocarburos halogenados, como clorobenceno, éter de alto punto de ebullición, amidas de ácido N-alquiladas, sulfoxidos, etc.
- 5.

- Como agentes ligadores de ácido en el sentido del procedimiento son utilizables no solo las bases inorgánicas, como carbonatos e hidróxidos de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos, sino también bases orgánicas, como aminas terciarias, por ejemplo piridina y colidina. En muchos casos, es de preferir, la utilización como disolvente o diluyente, de una amina terciaria, como por ejemplo piridina, que ejerce simultáneamente la función de un disolvente y la de un agente ligador de ácido.
- 10.
- 15.

- Las nuevas triacinas de la fórmula general I poseen puntos de fusión característicos y tienen propiedades ceras; por ello pueden utilizarse en lugar de ceras naturales y sintéticas usuales en el mercado o junto con estas para el tratamiento y mejora de superficies de todas clases. Poseen las propiedades características para las ceras naturales, como solubilidad en disolventes grasos, miscibilidad con ceras naturales y sintéticas y se dejan elaborar bajo adición de
- 20.
- 25.



346479

- emulsores apropiados en agua para formar emulsiones finamente dispersas. Los nuevos compuestos dan capas, que son resistentes frente a productos químicos, en especial buena estabilidad frente a los álcalis. En
5. su sobresaliente idoneidad como ceras son prácticamente de igual valor a los ésteres del ácido mon tánico. Las nuevas triacinas son además apropiadas para ablandar textiles de todas clases.

- Los agentes para el acabado de superficies según la invención se obtiene al mezclar materias de esta fórmula con materiales usuales, apropiados para el tratamiento de superficies. Tales materiales son por ejemplo los siguientes: ceras naturales y sintéticas, resinas, siliconas, etc., que mejoran las propiedades
15. físicas, así como disolventes, además materias de relleno inorgánicas y orgánicas, por ejemplo silicatos. materias sintéticas molidas, dispersantes amínicos, catiónicos o no ionógenos, agentes de purificación, como por ejemplo jabones naturales o sintéticos, ma-
20. terias tensioactivas, pigmentos, agentes para la mejora de la estabilidad de la luz, estabilizadores de todas clases, como inhibidores de la corrosión, materias odorantes, colorantes, materias biocidas o agentes, que contienen tales materias activas, por
25. ejemplo insecticidas, fungicidas, bactericidas, etc..



346479

Los agentes para el acabado de superficie según la invención pueden presentarse y utilizarse en forma de aerosoles, soluciones, emulsiones, pastas semisólidas y sólidas. Los agentes pueden asimismo utilizarse para proteger y para acabar (por ejemplo, como ceras brillantes) superficies de todas clases, dentro de lo cual está asimismo previsto el tratamiento de papel, por ejemplo para la preparación de papel carbón.

- 5.
10. Los ejemplos que siguen describen la preparación de las nuevas triacinas y la preparación de los agentes para el acabado de superficies según la invención. Cuando no se indique lo contrario, las partes significan partes en peso y las temperaturas se indican en grados Celsius.
- 15.

E J E M P L O 1.

- a)
20. 246 partes de cloruro $\sqrt{4,6}$ -dicloro-s-triacinil-(2)7-imidocarbonílico se disuelven en 500 partes en volumen de tetracloruro de carbono y bajo agitación intensa de 0 a -5° se trata con una solución de 810 partes de n-octadecilamina en 7500 partes en volumen de tetracloruro de carbono. A continuación se adiciona a
25. gotas una solución de 175 partes de carbonato sódico en



346479

- 1500 partes en volumen de agua. El género reaccional se caldea luego lentamente y a continuación se calienta a reflujo durante 5 horas. Tras finalizar la reacción se destila el disolvente y el residuo se deslic con 3000 partes en volumen de acetona. La parte no disuelta se succiona, se lava a fondo con agua y se seca. Se obtiene la 2-(1',3'-di-n-octadecilguanidino)-4-n-octadecilamino-6-cloro-s-triacina, que tras recrystalizar en alcohol etílico funde a 94-96°.
5. b) 945 partes de 2-(1',3'-bis-n-octadecilguanidino)-4-n-octadecilamino-6-cloro-s-triacina y 35 partes de etilendiamina se disuelven calientes en 4000 partes en volumen de xileno y se trata bajo agitación con 45 partes de hidróxido sódico pulverizado. A continuación el género reaccional se calienta a reflujo bajo nitrógeno con condensador de agua. Tras finalizar la condensación de agua se calienta la mezcla a reflujo durante tres horas. El género reaccional se filtra caliente, lo filtrado se concentra en vacío hasta sequedad y el residuo se amasa con 5000 partes en volumen de acetona. La parte sólida no disuelta se separa, se lava a fondo con agua y se seca en vacío. Se obtienen la 2,2'-etilondiiimino-bis- $\sqrt{4}$ -(1',3'-di-n-octadecilguanidino)-6-n-octadecilamino-s-triacina $\sqrt{7}$, que tras la recrystalización en éster etílico del ácido acético
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



346479

funde a 82-84°.

En la forma descrita en el ejemplo 1, se obtiene bajo utilización de triacinas de la fórmula II (2 mo-

5. los) y una amina polibásica a un compuesto heterocíclico conteniendo nitrógeno por lo menos bibásico (1 mol) los compuestos siguientes:

	Compuestos	Punto de fusión
10.	2,2'-etilondiimino-bis- $\overline{\text{4}}$ -(1',3'-dimetil-1',3'-di-n-octadecilguanidino)-6-N'-metil-N-n-octadecilamino-s-triacina $\overline{\text{7}}$	48-51°
15.	2,2'- $\overline{\text{metilimino}}$ -bis-(trimetilenimino) $\overline{\text{7}}$ -bis- $\overline{\text{4}}$ -(1'',3''-di-n-octadecilguanidino)-6-n-octadecilamino-s-triacina $\overline{\text{7}}$	94-96°
20.	N,N'-bis- $\overline{\text{2}}$ -(1'',3''-di-n-octadecilguanidino)-4'-n-octadecilamino-s-triacinil-(6') $\overline{\text{7}}$ -1-amino-3-amino-metil-3,5,5-trimetilciclohexano.	86-89°
	2,2'-(piperacin-1,4-dil)-bis- $\overline{\text{4}}$ -(1'',3''-di-n-octadecilguanidino)-6-n-octadecilamino-s-triacinas $\overline{\text{7}}$	58-62°



346479

Compuestos	Punto de fusión.
5. 2,2'-(piperacín-1,4-dil)-bis- $\sqrt{4}$ -(1",3"-dinetil-1", 3"-di-j-octadecilguanidino)-6-N-netil-N-n-octadecil- amino-s-triacina	140-42°
2,2'-(piperacín-1,4-dil)-bis- $\sqrt{4}$ -(1",3"-di-n- -docosilguanidino)-6-n-docosilamino-s-triacina $\sqrt{7}$	86-90°
10. <u>EJEMPLO 2.</u>	
4,95 partes de 2,2'-(piperacín-1,4-dil)-bis $\sqrt{4}$ -(1", 3"-dinetil-1",3"-di-octadecilguanidino)-6- netil-N-n-octadecilamino-s-triacina $\sqrt{7}$	
15. 4,05 partes de cera de petróleo (punto de fusión 86-88°; índice de áidez (SZ): 13-16; índice de saponificación (VZ): 45-55 ; Penetración: 4-6 a 100 g/25°/5 segundos)	
20. 0,63 partes de emulsor del tipo de un éter poli- glicólico de alcohol graso.	
0,54 partes de oleína	
0,54 partes de aminometilpropanol	
77,89 partes de agua.	



346479

- b) 1,20 partes de resina sintética del tipo de una resina de fenol modificada con colofonia.
0,40 partes de amoniaco concentrado.
8,40 partes de agua.
5. c) 0,02 partes de humectante del tipo de un hidrocarburo perfluorado con grupo soluble.
0,40 partes de fosfato tris-(butoxiétilico)
0,98 partes de agua.
10. Los componentes de la mezcla a), con exclusión del agua, se funden a 150°, la masa fundida homogénea se enfría a 100-110° y se adiciona bajo fuerte agitación paulatinamente la dosis citada de agua hirviente. La emulsión originada se enfría a temperatura ambiente
15. y se le adiciona sucesivamente bajo agitación las mezclas d) y c).
- La cera de emulsión resultante es apropiada sobresalientemente para el cuidado de suelos modernos con lo cual se obtiene sobre placas de cloruro de polivinilo un valor de brillantez de 30,0 mientras que una emulsión preparada según el presente ejemplo, en la que se sustituyó la cera según la invención por cera de carnauba solamente mostró un valor de brillantez de 17,0. Además, la seguridad de deslizamiento sobre pisos tratados con la emulsión de cera preparada según
- 20.
- 25.



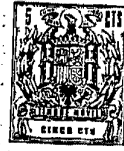
346479

la presente invención es significativamente superior que en pisos que se trataron con cera de carnauba.

E J E M P L O 3.

- 5.
- a) 4,250 partes de 2,2'-etilendiimino-bis- $\sqrt{4}$ -(1',3'-di-metil-1',3'-di-n-octadecil-guanidino)-6-N-metil-N-n-octadecilaminos-triacina $\sqrt{7}$
10. 4,250 partes de cera del tipo de un éster de ácido montánico (punto de fusión: 80-83°; SZ: 20-30; VZ: 135-150°),
- 4,250 partes de cera de petróleo (punto de fusión: 86-88°; SZ 13-16; VZ 45-55; penetración: 4-6 a 100 g/25°/5segundos) ,
15. 0,850 partes de oleina
- 0,765 partes de emulsor del tipo de un éter poliglicólico de alcohol graso,
- 0,680 partes de aminometilpropanol
20. 69,955 partes de agua
- b) 2,250 partes de resina sintética del tipo de una resina de fenol modificada con colofonia
- 0,675 partes de amoniaco concentrado
- 12,075 partes de agua.
- 25.

346479



Los componentes de la mezcla a), con exclusión del agua, se funden a 150° , la masa fundida homogénea se enfría a $100-110^{\circ}$ y bajo agitación se adiciona lentamente la dosis citada de agua hirviente, la emulsión originada se enfría a temperatura ambiente y se le adiciona bajo agitación la mezcla b).

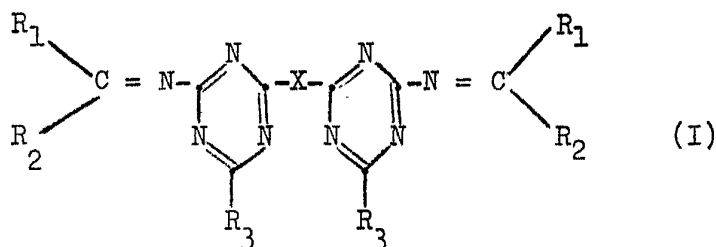
La cera de emulsión resultante es apropiada sobresalientemente para el cuidado de pisos modernos, en donde se obtiene una autobrillantez pulible. La capa obtenida sobre placas de cloruro de polivinilo se lava con ayuda de un trapo húmedo; y así se eleva el valor de la brillantez de 45,0 a 53,0 mientras que una emulsión preparada según el presente ejemplo, en la que la cera según la invención se sustituyó por cera de carnauba, solo experimentó una elevación de valor de brillantez mediante lavado de 45,0 a 46,0.



346479
Nota

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 15590/66 del 27.10.66.

5. 1. Procedimiento para la preparación de agentes para el acabado de superficies, caracterizado porque una amina de la fórmula I,



en la que

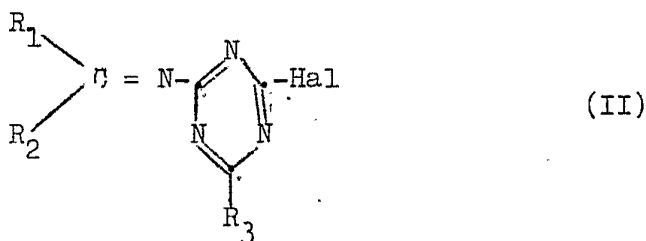
15. R_1 , R_2 y R_3 significan, cada una independientemente entre sí, un grupo amino sustituido por uno o dos radicales alifáticos, o un heterociclo de nitrógeno de 3 a 7 miembros, saturado, insustituido o sustituido, enlazado sobre un átomo de nitrógeno del anillo, que



346479

puede mostrar todavía otros heteroátomos, y X significa un radical bivalente de una poliamina o de un heterociclo de nitrógeno por lo menos bibásico, enlazado mediante dos átomos diferentes de nitrógeno en los dos anillos de triazina,

obtenida mediante reacción de dos equivalentes de una 2-guanidina-4-amino-5-triacina de la fórmula general II



en la que

15. Hal significa un átomo de halógeno hasta el número atómico 35, y

R₁, R₂ y R₃ significan, independientemente entre si, cada una un grupo amino sustituido mediante uno o dos radicales alifáticos o un heterociclo de nitrógeno de 3 a 7 miembros saturados, insustituido o sustituido, enlazado sobre un átomo de nitrógeno del anillo, que puede

20.

346479



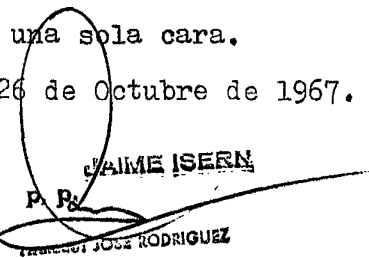
mostrar otros heteroátomos,
con un equivalente de una amina polibásica, o un compuesto heterocíclico conteniendo nitrógeno, por lo menos bibásico en presencia de un agente ligador de ácido y a temperaturas entre 100 y 300°C, eventualmente en presencia de un disolvente o diluyente,
5. se mezcla con materias tensioactivas apropiadas, incluyendo disolventes, diluentes y/o agentes de distribución para el tratamiento de superficies.

10. 2. Procedimiento para la preparación de agentes para el acabado de superficies.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 16 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 26 de Octubre de 1967.

p.a.


JAIME ISERN
P. R.
JOSE RODRIGUEZ