

CASE 1-8093/+

413026

27



Int. Cl.² C07C

413026

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

Por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE TENSIUROS REACTIVOS DE PESO MOLECULAR BAJO A PARTIR DE CARBAMIDAS", a favor de la firma CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Objeto de este invento es un procedimiento para la preparación de tensiuos reactivos de peso molecular bajo, preferentemente monómeros, a partir de carbamidas, el cual se caracteriza por hacerse reaccionar un compuesto monometilólico, eventualmente eterificado con un alcohol monovalente de 4 a 7 átomos de carbono, de una carbamida con un compuesto de hidroxilo hidrófobo o hidrófilo, introducirse luego con formaldehído o con un agente donador de formaldehído un segundo grupo metilólico en el compuesto otóreo y eterificarse este grupo metilólico con un compues
- 5.
- 10.



to de hidroxilo hidrófobo o hidrófilo, para que el producto final contenga a lo menos un grupo hidrófobo y un grupo hidrófilo.

- El procedimiento de este invento consiste fundamentalmente en preparar éteres asimétricos de una dimetilol-carbámidica en los que un grupo etéreo presenta carácter hidrófilo y el otro presenta carácter hidrófobo. El producto de partida está constituido preferentemente por la monometilol-urea, eventualmente eterificada con un alcohol de 4 a 7 átomos de carbono, la cual primeramente se eterifica o transesterifica en forma hidrófoba o hidrófila. A los monoéteres de metilolurea obtenidos se adiciona una segunda molécula de formaldehído, con lo que se obtiene el monoéter de la dimetilolurea. Este monoéter se eterifica a continuación con un compuesto de hidroxilo hidrófilo o respectivamente hidrófobo, de modo que se origine un producto final que presente tanto un grupo de éter hidrófilo como un grupo de éter hidrófobo. Tales compuestos manifiestan las características de un tensiuro, es decir, se disuelven en los disolventes líquidos, se acumulan en las superficies de éstos y reducen la tensión superficial del disolvente.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Se sabe que los llamados tensiuros reactivos, o sea éteres mixtos solubles en agua y endurecibles a base de compuestos polimetilólicos de la melamina o de las ureas, pueden prepararse eterificando éstas con alcoholes que contengan de 4 a 6 átomos de carbono y modificando luego con polietilenglicoles los productos de eterificación macromoleculares obtenidos (las llamadas resinas aminoplásticas para barnices). Una parte de los grupos etéreos provistos de
- 25.

413026

27 MAR



4 a 6 átomos de carbono que imparten el carácter hidrófobo de la macromolécula son así reemplazados por grupos hidrófilos de éter poliglicólico. Se obtienen compuestos solubles en agua, pero portadores también de grupos hidrófobos, que pueden designarse como tensiuros macromoleculares. Su capacidad de endurecimiento, o sea reticulabilidad, en medio ácido justifica la denominación de "tensiuros reactivos".

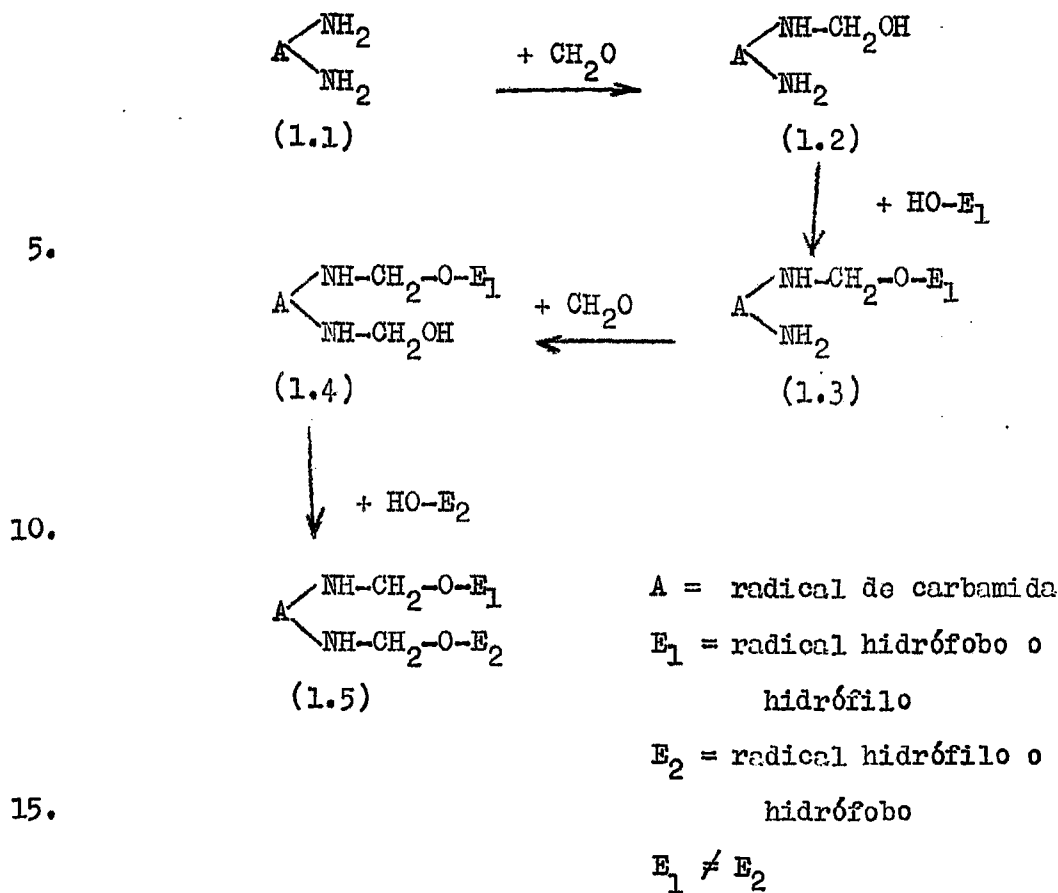
Ahora se ha comprobado que tales productos de eterificación, substituídos con grupos hidrófobos e hidrófilos, que de dicha manera se preparan a partir de compuestos polimetilólicos constituyen en verdad emulgentes y dispersantes destacados, pero por otra parte, a causa del tamaño de las moléculas, son menos aptos, es decir, carecen de acción satisfactoria, como detergentes y humectantes.

Los compuestos de carbamida-polimetilol pueden eterificarse fácilmente en presencia de ácido con compuestos hidroxílicos de toda clase, por ejemplo butanol y/o polialquilenglicoles. Sin embargo, como al mismo tiempo se produce siempre reticulación de las moléculas, se obtienen así casi exclusivamente compuestos macromoleculares.

Se ha descubierto ahora, sorprendentemente, que puede evitarse en gran medida la formación de compuestos macromoleculares y prepararse éter asimétricos de extraordinaria eficacia como tensiuros si se parte del compuesto monometilólico de una carbamida. Representada esquemáticamente, la preparación de los tensiuros reactivos partiendo de la carbamida se desarrolla normalmente así :



27 MAR. 1973



20. Los tensiuros preparados de este modo se diferencian de los tensiuros ordinarios por su reactividad. Como derivados, por ejemplo, de la metilolurea son precisamente, igual que \u00e9sta, reticulables en medio \u00e1cido. Los grupos de \u00e9ter se desdoblan y el precondensado aminopl\u00e1stico que queda admite ser endurecido hasta resina insoluble.

25. Si bien la urea o respectivamente la monometilolurea figuran en primer t\u00e9rmino como productos de partida, fundamentalmente son utilizables todas las carbamidas en cuyos compuestos monometil\u00f3licos esterificados puedan introducirse otros grupos metil\u00f3licos m\u00e1s.

Las carbamidas de esta \u00edndole se compendian tambi\u00e9n con el concepto de formadores de aminoplasto o "amino-

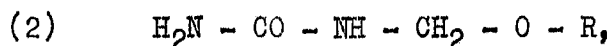
413026



27 MAR 1973

- plastógenos". En calidad de aminoplastógenos aptos para la preparación de los compuestos monometilólicos utilizados según este invento cabe citar: la urea, la tiourca, las ureas substituídas, como las alquil- y aril-ureas, las alquilen-ureas, y -diureas (como la etilenurea, la propilenurea, la dihidroxi-etilenurea, la hidroxipropilenurea y la acetilendiu-rea) y asimismo la diciandiamida, la diciandiamidina, las ureas y las hexahidropirimidonas.
- 5.

- Una modalidad particularmente apropiada para la realización del procedimiento de este invento consiste en ha-
10. cer reaccionar un compuesto de la fórmula



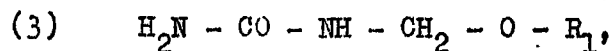
en la que

- R significa alquilo o alquenilo con 6 a 22 átomos de carbono en cada caso, alquilciclohexilo o alquilfenilo con 2 a 12, y preferentemente 6 a 10, átomos de carbono en la porción alquílica en cada caso o cicloalquilo con 8 a 14 átomos de carbono en el anillo,
- 15.

- con formaldehído o un agente donador de formaldehído y a continuación eterificarlo con un polialquilenglicol de peso molecular medio 2000 a lo sumo.
- 20.

- En el significado de R se prefiere alquilo o alquenilo con 6 a 22, y en particular 10 a 18, átomos de carbono.
- 25.

En el cuadro de la fórmula (2) cabe destacar particularmente, sin embargo los compuestos de la fórmula



en la que

413026

27 MAR. 1971



R_1 denota alquilo con 10 a 18 átomos de carbono.

- El grupo hidrófobo o respectivamente el radical R en el tensiuro reactivo se deriva preferentemente de alcanos o alquenos con 6 a 22 átomos de carbono (por ejemplo, de n-octanol, n-decanol, alcohol láurico, alcohol cetílico, alcohol estearílico, alcohol oleílico, alcohol behenílico o ricinol) y también, por ejemplo, de cicloalcanos (como el ciclohexanol), alquilocicloalcanos (como el p-nonilciclohexanol o el alcohol hidroabietílico) o de alquifenoles (como el nonilfenol). El radical hidrófilo en los tensiuros reactivos se deriva convenientemente de un polialquilenglicol con peso molecular medio de 106 a 2000. Así, entran en consideración como polialquilenglicoles, por ejemplo, el polibutilenglicol o, en particular, el poli-propilenglicol y el polietilenglicol. Sumamente aptos para la introducción del grupo hidrófilo son los polietilenglicoles de peso molecular medio 106 a 1500. Los polietilenglicoles preferidos contienen por lo general de 2 a 35 unidades etoxílicas.

20. La segunda metilolación del compuesto N-monoéter-metilóico se efectúa preferentemente con formaldehído o también con compuestos donadores de formaldehído, de conveniencia de temperaturas de 40 a 100°C. En calidad de dispensadores de formaldehído son aptos sobre todo el trioxano, el paraformaldehído y la hexametilentetramina.

25. La reacción del monoéter dimetilóico, por ejemplo de los compuestos de la fórmula (2), con el polialquilenglicol se realiza convenientemente en presencia de un ácido débil, a temperatura de 80 a 120°C y con presión de

413026

27



1 a 30 mm de Hg. Condiciones muy ventajosas son las de 80 a 100°C y respectivamente presión de 10 a 25 mm de Hg. En concepto de ácidos débiles son apropiados sobre todo los ácidos alcancarboxílicos con 1 a 3 átomos de carbono, como el ácido fórmico, el ácido acético o el ácido propiónico.

5. El compuesto monometilólico de la carbamida (por ejemplo, de la propia urea) es fácil de obtener a partir de la carbamida o respectivamente la urea por adición de una molécula de formaldehído, en reacción débilmente alcalina y con temperatura baja. De solución acuosa puede obtenerse con facilidad monometilolurea (por ejemplo) en forma de sustancia sólida, relativamente estable, mediante evaporación en vacío, secado por pulverización o liofilización. La monometilolurea, que contiene todavía alrededor del 5% de agua, se esterifica luego con un exceso de un alcohol monovalente (de preferencia, un alcohol) con 4 a 7 átomos de carbono. Como alcoholes de esta índole figura en primer término el n-butanol; pero también pueden emplearse, por ejemplo, el alcohol amílico, el hexanol, el heptanol, el ciclohexanol o el alcohol bencílico. El exceso que después de la esterificación queda de estos alcoholes de volatilidad relativamente fácil puede eliminarse sin dificultad mediante calentamiento en vacío. Esto tiene particular importancia porque en los tensiuros de peso molecular bajo o respectivamente monómeros los radicales alcohólicos provistos de 4 a 7 átomos de carbono que figuran como grupo etéreo son poco hidrófobos o respectivamente lipófilos y por lo tanto deben introducirse cadenas más largas mediante transterificación con alcoholes superiores (como el alcohol láurico, el alcohol este-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

473026



- arílico y el alcohol oleílico), cicloalcoholes superiores o fenoles alquil-substituidos. Una modalidad de procedimiento muy adecuada consiste en preparar primeramente el éter n-butílico de la monometilolurea y transesterificar a continuación éste con un alcohol, alquenol, cicloalcanol o alquilfenol superior y de volatilidad más difícil. Dado que la esterificación y la transesterificación se efectúan normalmente en medio débilmente ácido, es inevitable una pequeña formación de resina. Pero la resina formada puede ser
5. separada fácilmente de la solución del éter de monometilolurea en alcohol diluido, por filtración. A la monometilolurea esterificada se adiciona entonces, en una etapa más del procedimiento, una segunda molécula de formaldehído, que se deja actuar sobre el monoéter en una solución alcohólica
10. diluida y ligeramente alcalina, en exceso. Un hecho sorprendente es que el monoéter de dimetilolurea formado se deje transformar lisa y llanamente en un tensiuro reactivo por reacción del grupo metilólico libre con polialquilenglicol.
- 15.
20. La reacción se desarrolla convenientemente calentando los componentes en vacío en presencia de un ácido débil (por ejemplo, ácido acético), el cual se separa en parte destilándolo junto con el agua formada durante la esterificación. Terminada la reacción, se prefiere neutralizar con
25. una base (como la trietanolamina). Aunque también en esta reacción se produce una ligerísima reticulación, se obtiene predominantemente tensiuro reactivo monómero o de peso molecular bajo, el cual se distingue inequívocamente, por una acción detergente y humectante mucho mejor, de los tensiuros

413026



reactivos de peso molecular más alto que se conocían.

- Aunque se prefiere la modalidad operatoria expuesta antes, existe también la posibilidad de introducir primeramente el grupo hidrófilo. En una primera etapa, se eterifica el compuesto de monoetilolcarbamida con un polialquilenglicol y se introduce en el monoéter obtenido, mediante acción de formaldehído, por lo menos un segundo grupo metil-
5. ólico. En una etapa ulterior, se eterifica éste, por ejemplo con un compuesto mono-hidrofilico que contengan más de
10. 7 átomos de carbono, en cuyo caso se elige otra vez, de conveniencia, el éter butílico como compuesto de transición, es decir, se prepara primeramente el éter butílico y se reemplaza éste, mediante transesterificación, por un grupo hidrófobo más fuerte (por ejemplo, un grupo de dodecilo, estearilo o nonilfenilo).
15.

- Las propiedades de los tensiuros formados pueden variarse dentro de amplios límites mediante la elección del grupo hidrófilo y mediante la longitud de la cadena de éter polietilenglicólico; en cuyo caso, por lo general, a
20. un grupo fuertemente hidrófobo ha de asignarse una cadena de éter polialquilenglicólico más larga, y viceversa.

- Con el concepto de "tensiuros reactivos de peso molecular bajo" deben entenderse, en el caso que aquí se expone, predominantemente productos monómeros que carezcan
25. de porciones polímeras, sino todo lo más oligómeros; es decir, a lo sumo, productos de condensación con 2 a 6 unidades monoméricas por lo general y que en solución acuosa de concentración apropiada (por ejemplo, de 2 a 10 g/litro) tiendan con visible claridad a la formación de micelio.



Los productos preparados por el procedimiento de este invento son reactivos, en virtud de sus grupos de metilol y respectivamente de metilol eterificado, y pueden, según la substitución, utilizarse para diversos fines en el

5. papel de los llamados tensiuros reactivos; es decir, como productos tensioactivos reactivos que en determinadas condiciones (por ejemplo, con reacción ácida o a temperaturas elevadas) pueden ser puestos en un estado insoluble irreversible. Así pues, es posible emplearlos, por ejemplo, en la
10. preparación de microcápsulas. Además, los productos de esta índole sirven como detergentes, aditivos para los detergentes, emulgentes, dispersantes, aditivos para los hidrofobantes, agentes hidrofobantes, suavizadores del tacto hidrofobantes o carriers.

15. Los ejemplos que siguen explican el invento sin limitarlo a ellos. En estos ejemplos, los porcentajes son siempre porcentajes en peso.

EJEMPLO 1

20. Se tratan 187 g (2 moles) de monometilolurea que contiene alrededor de 7 g de agua (preparada según Houben-Weyl), Methoden der organischen Chemie, cuarta edición, vol. XIV, parte 2, página 348) con 900 g de n-butanol y 4 g de ácido acético glacial y se calienta a 100°C hasta que una muestra se mantiene nítida al ser enfriada, lo cual ocurre
25. al cabo de unos minutos. Se añaden entonces 334 g de dodecanol (= 90% de 2 moles) y se destilan en vacío, en el curso de 2 horas y a 55-80°C, 880 a 890 g de n-butanol. Se neutraliza con 10 g de trietanolamina el éter dodecílico formado, se añaden 200 g de etanol y 200 g de formaldehído al

413026

27



- 36,5 % (2,4 moles), se agita durante 2 horas a 85° C y se filtra en caliente para separar la resina insoluble formada. El éter monododecílico de dimetilolurea se disuelve con facilidad en etanol diluido caliente; con el enfriamiento se separa una parte de él por cristalización y el resto puede obtenerse mediante evaporación de las aguas madres.
5. 28,8 g de éter monododecílico de dimetilolurea se condensan con 30 g de polietilenglicol de peso molecular medio 300 en presencia de 1,0 g de ácido acético glacial, en vacío, a 20 mm de Hg y 90-100°C. Se escapan 2,5 g de agua y ácido acético. Al cabo de 1 1/4 horas, se trata con 2,1 g de trietanolamina y se enfría. Se obtiene un tensiuro líquido, que se disuelve fácilmente en agua formando una solución espumante de pH = 7,9.
10. El espectro infrarrojo de este producto muestra las bandas siguientes :
- | | | |
|-----|---|---------------|
| | Banda ancha en 3650 cm ⁻¹ aprox. | débil |
| | Inflexión ancha en 3560 cm ⁻¹ aprox. | " |
| | Inflexión ancha en 3420 cm ⁻¹ aprox. | débil-mediana |
| 20. | Banda ancha en 3350 cm ⁻¹ aprox. | mediana |
| | Inflexión aguda en 2970 cm ⁻¹ aprox. | débil |
| | Banda aguda en 2910 cm ⁻¹ aprox. | fuerte |
| | Banda aguda en 2850 cm ⁻¹ aprox. | " |
| | Inflexión ancha en 2750 cm ⁻¹ aprox. | débil |
| 25. | Banda ancha en 2450 cm ⁻¹ aprox. | " |
| | Banda ancha en 1670 cm ⁻¹ aprox. | mediana |
| | Banda aguda en 1590 cm ⁻¹ aprox. | débil |
| | Banda ancha en 1535 cm ⁻¹ aprox. | débil-mediana |
| | Banda ancha en 1450 cm ⁻¹ aprox. | " |



	Inflexión aguda en 1360 cm^{-1} aprox.	débil
	Banda aguda en 1340 cm^{-1} aprox.	débil-mediana
	Inflexión ancha en 1280 cm^{-1} aprox.	"
	" " en 1235 cm^{-1} aprox.	débil
5.	" " en 1195 cm^{-1} aprox.	débil-mediana
	" " en 1130 cm^{-1} aprox.	fuerte
	" " en 1085 cm^{-1} aprox.	débil-mediana
	" " en 1040 cm^{-1} aprox.	fuerte
	Banda ancha en 930 cm^{-1} aprox.	débil
10.	" " en 875 cm^{-1} aprox.	"

EJEMPLO 2

- a) 28,8 g del éter monododecílico de dimetilolurea preparado de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1 se tratan con 154 g de polietilenglicol de peso molecular medio 600 y se condensan en presencia de 1 g de ácido acético glacial a 90-100°C y 15 mm de Hg. En un período de una hora se obtienen alrededor de 2,5 g de destilado constituido por agua y un poco de ácido acético. Se trata el residuo con 2 g de trietanolamina y, después del enfriamiento, se obtiene una sustancia cerosa, que da en agua soluciones de buena espumación.

- Si se acidifica la solución acuosa del tensiuro con un poco de ácido fosfórico diluido, la espuma se mantiene al principio. Sin embargo, al calentar se produce "desmoronamiento de la espuma", la solución se enturbia, se segregan copos de resina y ya no vuelve a formarse espuma.

El espectro infrarrojo de este producto muestra las bandas siguientes :

Banda ancha en 3640 cm^{-1} aprox.	débil
Inflexión ancha en 3550 cm^{-1} aprox.	"

413026

27



	Inflexión ancha en 3420 cm^{-1} aprox.	débil-mediana
	Banda ancha en 3350 cm^{-1} aprox.	"
	Inflexión aguda en 2960 cm^{-1} aprox.	"
	Banda ancha en 2900 cm^{-1} aprox.	fuerte
5.	Inflexión ancha 2850 cm^{-1} aprox.	"
	Inflexión ancha en 2720 cm^{-1} aprox.	débil
	Banda ancha en 2460 cm^{-1} aprox.	"
	" " en 1665 cm^{-1} aprox.	mediana
	" " en 1525 cm^{-1} aprox.	débil-mediana
10.	" " en 1450 cm^{-1} aprox.	"
	Inflexión ancha en 1365 cm^{-1} aprox.	débil
	Banda aguda en 1340 cm^{-1} aprox.	débil-mediana
	" " en 1315 cm^{-1} aprox.	débil
	Banda ancha en 1280 cm^{-1} aprox.	débil-mediana
15.	Inflexión ancha en 1235 cm^{-1} aprox.	débil
	" " en 1185 cm^{-1} aprox.	débil-mediana
	" " en 1125 cm^{-1} aprox.	fuerte
	Banda ancha en 1085 cm^{-1} aprox.	débil-mediana
	Inflexión ancha en 1030 cm^{-1} aprox.	fuerte
20.	" " 935 cm^{-1} aprox.	débil-mediana
	" " 920 cm^{-1} aprox.	" "
	Banda ancha en 870 cm^{-1} aprox.	débil
	" " en 835 cm^{-1} aprox.	"

- b) Se obtiene un producto semejante si, en lugar del plietilenglicol de peso molecular medio 600, se emplea un polietilenglicol de peso molecular medio 1540.

EJEMPLO 3

- a) Se eterifica monometilolurea (véase el Ejemplo 1) con una mezcla de alcoholes superiores de 12 a 15 átomos de



- carbono y peso molecular medio 207. El producto de la eterificación se hace reaccionar con formaldehído, formando un derivado de la dimetilolurea. 31 g (alrededor de 1/10 mol) de este éter monoalcanólico de dimetilolurea se condensan en vacío de 20. mm de Hg, a 90-130°C y en presencia de 1 g de ácido acético glacial, con 60 g de polietilenglicol de peso molecular medio 600. Se recogen en total 1,6 g de destilado (agua y un poco de ácido acético). Neutralizando por adición de 2,6 g de trietanolamina, se obtienen después del enfriamiento un producto fluido-viscoso, que se disuelve en agua con ligera turbidez formando una solución muy espumante.

El espectro infrarrojo de este producto muestra las bandas siguientes :

	Banda ancha en 3650 cm^{-1} aprox.	débil
15.	Inflexión ancha en 3570 cm^{-1} aprox.	débil-mediana
	Inflexión ancha en 3430 cm^{-1} aprox.	mediana
	Banda ancha en 3370 cm^{-1} aprox.	"
	Inflexión aguda en 2970 cm^{-1} aprox.	"
	" " en 2920 cm^{-1} aprox.	fuerte
20.	" " en 2870 cm^{-1} aprox.	"
	" " en 2740 cm^{-1} aprox.	débil
	Banda ancha en 2460 cm^{-1} aprox.	"
	" " en 1670 cm^{-1} aprox.	mediana
	" " en 1595 cm^{-1} aprox.	débil
25.	" " en 1540 cm^{-1} aprox.	débil-mediana
	" " en 1455 cm^{-1} aprox.	mediana
	Inflexión aguda en 1385 cm^{-1} aprox.	débil
	Banda aguda en 1345 cm^{-1} aprox.	mediana
	" " en 1320 cm^{-1} aprox.	débil

413026



27M

	Banda ancha en 1290 cm^{-1} aprox.	débil-mediana
	Inflexión ancha en 1230 cm^{-1} aprox.	débil
	" " en 1195 cm^{-1} aprox.	débil-mediana
	" " en 1130 cm^{-1} aprox.	mediana-fuerte
5.	" " en 1090 cm^{-1} aprox.	débil
	" " en 1040 cm^{-1} aprox.	mediana-fuerte
	Banda aguda en 945 cm^{-1} aprox.	débil-mediana
	Inflexión ancha en 925 cm^{-1} aprox.	"
	Banda aguda en 880 cm^{-1} aprox.	débil
10.	" " en 835 cm^{-1} aprox.	"

b) Se obtiene un producto semejante si se condensa el éter monoalcanólico de dimetilolurea con 30 g de polietilenglicol de peso molecular medio 300.

EJEMPLO 4

15. Se disuelven en 500 g de etanol 90 g ($1/4$ de mol) de éter hidroabietílico de monometilolurea (preparado a partir de éter butílico de monometilolurea por transesterificación con alcohol hidroabietílico) y se añaden 30 g de formaldehído acuoso al 36,5% y la trietanolamina suficiente para que la solución dé reacción netamente alcalina. Después de 2 horas de agitación a 70°C , se evapora en vacío hasta sequedad, con lo que se obtiene 98 g ($1/4$ de mol) de éter monohidroabietílico de dimetilolurea. Se trata éste con 150 g de polietilenglicol de peso molecular medio 600 y
20. 4 g de ácido acético glacial y se condensa durante $1\ 1/2$ horas y a $90-95^{\circ}\text{C}$ en vacío. En el colector se reúnen 6 g de agua y ácido acético. Se ajusta entonces otra vez el producto de la reacción, flúido-viscoso, a ligera alcalinidad por adición de trietanolamina. El producto se disuelve en
- 25.

27 MAR.



413026

agua con facilidad, dando una solución opalescente, espumante. Si se trata esta solución con ácido hasta reacción ligeramente ácida al congo, se segrega, despacio a la temperatura ordinaria y rápidamente con el calentamiento, resina blanca, insoluble, mientras el líquido acuoso pierde por completo su poder de espumación.

El espectro infrarrojo de este producto muestra las bandas siguientes :

	Banda ancha en 3640 cm^{-1} aprox.	débil
10.	Inflexión ancha en 3550 cm^{-1} aprox.	"
	" " en 3430 cm^{-1} aprox.	débil-mediana
	Banda ancha en 3360 cm^{-1} aprox.	mediana
	Inflexión aguda en 2970 cm^{-1} aprox.	"
	Inflexión ancha en 2910 cm^{-1} aprox.	fuerte
15.	Inflexión aguda en 2860 cm^{-1} aprox.	"
	Inflexión ancha en 2730 cm^{-1} aprox.	débil
	Banda ancha en 2450 cm^{-1} aprox.	"
	Inflexión ancha en 1740 cm^{-1} aprox.	"
	Banda ancha en 1670 cm^{-1} aprox.	mediana
20.	" " en 1530 cm^{-1} aprox.	"
	" " en 1450 cm^{-1} aprox.	"
	Inflexión ancha en 1370 cm^{-1} aprox.	débil
	Banda aguda en 1340 cm^{-1} aprox.	débil-mediana
	" " en 1315 cm^{-1} aprox.	débil
25.	Banda ancha en 1280 cm^{-1} aprox.	débil-mediana
	Inflexión ancha en 1240 cm^{-1} aprox.	débil
	" " en 1190 cm^{-1} aprox.	débil-mediana
	" " en 1125 cm^{-1} aprox.	fuerte
	Banda ancha en 1085 cm^{-1} aprox.	débil-mediana

-17-
413026

27 MAR.



	Inflexión ancha en 1035 cm^{-1} aprox.	fuerte
	Banda ancha en 940 cm^{-1} aprox.	débil-mediana
	Inflexión ancha en 920 cm^{-1} aprox.	" "
	Banda ancha en 875 cm^{-1} aprox.	débil
5.	" " en 840 cm^{-1} aprox.	"

EJEMPLO 5

A 342 g (1 mol) de éter estearílico de monometilolurea (preparado a partir del éter n-butílico por transesterificación con alcohol estearílico) se adiciona en solución alcohólica, ligeramente alcalina, 1 mol de formaldehído, con lo que se obtienen, después de filtrar para separar la resina formada, 340 g de éter monoestearílico de dimetilolurea (peso molecular: 372). 37.2 g (1/10 de mol) de este producto se condensan con 154 g de polietilenglicol de peso molecular medio 1540, en presencia de 1 g de ácido acético glacial, en vacío, a $90-100^{\circ}\text{C}$ y durante 1 1/2 horas.

Luego se trata con 2 g de trietanolamina, se agita y se enfría. Se obtiene una sustancia cocosa, que se disuelve en agua con facilidad dando solución débilmente turbia. Su solución, claramente espumante, presenta un notable efecto detergente y humectante. Se manifiesta como tensiuro reactivo típico, por cuanto mediante acidificación las propiedades tensiúricas pueden ser totalmente destruídas, rápidamente calentamiento y despacio a la temperatura ordinaria. La solución precipita resina insoluble y ya no produce más espuma.

El espectro infrarrojo de este producto muestra las bandas siguientes :

Banda ancha en 3640 cm^{-1} aprox.	débil
---	-------

413026



	Inflexión ancha en 3560 cm^{-1} aprox.	débil
	" " en 3460 cm^{-1} aprox.	débil-mediana
	Banda ancha en 3440 cm^{-1} aprox.	débil
	Inflexión ancha en 3360 cm^{-1} aprox.	débil-mediana
5.	Inflexión aguda en 2970 cm^{-1} aprox.	" "
	Inflexión ancha en 2910 cm^{-1} aprox.	fuerte
	" " en 2860 cm^{-1} aprox.	"
	" " en 2730 cm^{-1} aprox.	débil
	Banda ancha en 2460 cm^{-1} aprox.	"
10.	" " en 1680 cm^{-1} aprox.	débil-mediana
	" " en 1630 cm^{-1} aprox.	débil
	" " en 1535 cm^{-1} aprox.	débil-mediana
	" " en 1450 cm^{-1} aprox.	mediana
	Banda aguda en 1435 cm^{-1} aprox.	"
15.	" " en 1320 cm^{-1} aprox.	débil
	Banda ancha en 1290 cm^{-1} aprox.	débil-mediana
	Inflexión ancha en 1240 cm^{-1} aprox.	débil
	" " en 1190 cm^{-1} aprox.	débil-mediana
	" " en 1130 cm^{-1} aprox.	fuerte
20.	Banda ancha en 1090 cm^{-1} aprox.	mediana
	Inflexión ancha en 1040 cm^{-1} aprox.	"
	" " en 995 cm^{-1} aprox.	débil
	Banda ancha en 945 cm^{-1} aprox.	débil-mediana
	" " en 920 cm^{-1} aprox.	" "
25.	Inflexión ancha en 880 cm^{-1} aprox.	débil
	Banda ancha en 850 cm^{-1} aprox.	"

EJEMPLO 6

En lugar del éter estearílico mencionado en el Ejemplo 5, se elige como material de partida el respectivo

413026 27 MAR. 1949



- éter oleílico de monometilolurea. Se introduce éste, por adición de 1 mol de formaldehido, en el derivado de dimetilolurea y se condensa 1 mol de éste con 1 mol de polietilenglicol de peso molecular medio 1000 en presencia de ácido acético o de ácido fórmico. Después de neutralizar con morfina o trietanolamina, se obtiene un producto blando, céreo, de fácil solubilidad en agua. Este producto demuestra, como el del Ejemplo 5, ser un tensiuro típico, que tiene al mismo tiempo las propiedades de un condensado primario endurecible.
- 5.
- 10.

El espectro infrarrojo de este producto muestra las bandas siguientes :

	Banda ancha en 3640 cm^{-1} aprox.	débil
	Inflexión ancha en 3550 cm^{-1} aprox.	"
15.	" " en 3420 cm^{-1} aprox.	débil-mediana
	" " en 3350 cm^{-1} aprox.	" "
	Inflexión aguda en 2970 cm^{-1} aprox.	" "
	" " en 2910 cm^{-1} aprox.	fuerte
	" " en 2860 cm^{-1} aprox.	"
20.	Inflexión ancha en 2740 cm^{-1} aprox.	débil
	Banda ancha en 2450 cm^{-1} aprox.	"
	Inflexión aguda en 1710 cm^{-1} aprox.	débil-mediana
	Banda ancha en 1670 cm^{-1} aprox.	" "
	" " en 1535 cm^{-1} aprox.	" "
25.	" " en 1450 cm^{-1} aprox.	" "
	Banda aguda en 1345 cm^{-1} aprox.	" "
	" " en 1320 cm^{-1} aprox.	débil
	Banda ancha en 1285 cm^{-1} aprox.	débil-mediana
	Inflexión ancha en 1240 cm^{-1} aprox.	débil



	Inflexión ancha en 1200 cm^{-1} aprox.	débil-mediana
	" " en 1130 cm^{-1} aprox.	fuerte
	Banda ancha en 1090 cm^{-1} aprox.	mediana
	Inflexión ancha en 1040 cm^{-1} aprox.	fuerte
5.	Banda ancha en 940 cm^{-1} aprox.	débil-mediana
	Inflexión ancha en 920 cm^{-1} aprox.	" "
	Banda ancha en 875 cm^{-1} aprox.	débil
	" " en 840 cm^{-1} aprox.	"

EJEMPLO 7

10. Se calientan a $120-130^{\circ}\text{C}$ y en vacío $28,8\text{ g}$ de éter monododecílico de dimetilolurea (preparado como en el Ejemplo 1) y $14,9\text{ g}$ de trietanolamina, hasta que una muestra se disuelve en ácido acético al 10%. Se obtiene una solución espumante de tensiuros típica, que al ser
15. calentada, y especialmente después de añadirle ácido mineral, precipita una resina hidrófoba insoluble.

El espectro infrarrojo de este producto muestra

las bandas siguientes :

	Banda ancha en 3640 cm^{-1} aprox.	débil
20.	" " en 3330 cm^{-1} aprox.	fuerte
	Inflexión aguda en 2970 cm^{-1} aprox.	débil-mediana
	Banda ancha en 2910 cm^{-1} aprox.	mediana
	Banda aguda en 2840 cm^{-1} aprox.	débil-mediana
	Inflexión ancha en 2810 cm^{-1} aprox.	mediana
25.	" " en 2740 cm^{-1} aprox.	débil-mediana
	Banda ancha en 2460 cm^{-1} aprox.	débil
	" " en 1665 cm^{-1} aprox.	fuerte
	" " en 1545 cm^{-1} aprox.	mediana
	" " en 1450 cm^{-1} aprox.	débil-mediana

- 21
413026

27



	Inflexión ancha	en 1390 cm^{-1} aprox.	débil
	"	" en 1370 cm^{-1} aprox.	"
	"	" en 1355 cm^{-1} aprox.	"
	"	" en 1305 cm^{-1} aprox.	"
5.	"	" en 1275 cm^{-1} aprox.	"
	"	" en 1240 cm^{-1} aprox.	"
	"	" en 1200 cm^{-1} aprox.	débil-mediana
	"	" en 1140 cm^{-1} aprox.	débil
	"	" en 1060 cm^{-1} aprox.	mediana
10.	"	" en 1030 cm^{-1} aprox.	fuerte
	Banda aguda	en 900 cm^{-1} aprox.	débil-mediana
	"	" en 875 cm^{-1} aprox.	mediana

EJEMPLO 8

- Se eterifican 90 g (= 1 mol) de monometilolurea
15. con 300 g de polietilenglicol de peso molecular medio 300, para lo cual también aquí, de conveniencia, se prepara primeramente el éter n-butílico y se transeterifica éste con el polietilenglicol. Al éter poliglicólico de monometilolurea se adiciona, en solución acuosa débilmente alcalina, 1
20. mol de formaldehído, se filtra en caliente para separar la resina formada y se obtiene así la dimetilolurea eterificada unilateralmente con polietilenglicol. La solución acuosa de esta dimetilolurea se trata con 400 g de n-butanol y se destila el agua en vacío y a 80-85°C, mientras se devuelve
25. a la circulación el n-butanol (separador de agua). La solución anhidra se trata con 100 g de n-dodecanol y 5 g de ácido acético glacial y se excluye el n-butanol en vacío y a 75-105°C. Como resultado de esta segunda transeterificación se obtienen 492 g de un producto líquido y viscoso, que

413026

27 MAR



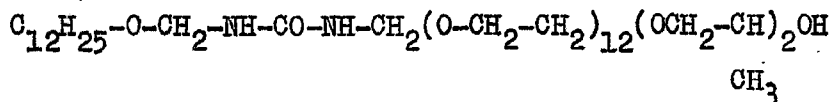
se disuelve fácilmente en agua dando una solución espumante débilmente turbia, de gran poder detergente. Tiene un pH de 7,6. Si se rebaja el pH hasta 2,5-3,0, el producto se manifiesta como tensiuro reactivo típico: se flocula irreversiblemente.

5.

EJEMPLO 9

28,8 g de éter monododecílico de dimetilolurea preparado de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1 se calienta a 95-100° C y en vacío con 30 g (0,1 mol) de un éter poliglicólico constituido por 86 % aproximadamente de óxido de etileno y 14 % aproximadamente de óxido de propileno, en presencia de 1 g de ácido acético glacial y durante una hora, con lo cual se desprenden agua y formaldehído. Ajustando el residuo a pH 8 con trietanolamina, se obtiene un producto de la fórmula

15.



que se disuelve en agua con turbidez y que se manifiesta como un tensiuro endurecible con ácido.

20.

EJEMPLO 10

25.

Una solución acuosa al 0,2 % del producto según el Ejemplo 1 presenta notable acción humectante, la cual se determina depositando sobre la superficie del líquido un trozo de tamaño 4 x 4 cm de tejido de calicó bruto y midiendo el tiempo hasta que el tejido se halla completamente humedecido y se hunde.

Para comparar, se determinan también los tiempos de humectación de otros humectantes. Como término medio de 5 determinaciones resultan los tiempos de humectación si -

413026

27 MAR



güentes :

Tejido depositado sobre	Tiempo de humectación (segundos)
5. Agua destilada	∞ el tejido no se hunde
Solución acuosa al 0,2 % de sodio diisobutilnaftalinsulfónico (no humectable)	4,8
Tensiuro reactivo de peso molecular alto, según el Ejemplo 5 de la DOS 1.719,404	72,0
10. Solución de tensiuro al 0,2 % según el Ejemplo 1 de este invento	5,4

EJEMPLO 11

La diferencia entre el tensiuro reactivo según este invento y uno de los humectantes usuales (por ejemplo, el sulfato sódico de laurilo) consiste en que, al ser acidificada la solución, el tensiuro reactivo se humecta y flocula, mientras que el tensiuro ordinario se mantiene inalterado. En tanto que la tensión superficial del agua es rebajada aproximadamente del mismo modo (aumento del número de gotas) por ambos tipos de tensiuros, esta "distensión" puede volver a anularse en el caso del tensiuro reactivo. Esto se desprende de los índices siguientes :

el agua destilada da en el estalagómetro,

 a 20° C, un número de gotas de : 53

25. la solución al 0,2 % de sulfato sódico de laurilo da del mismo modo un número de gotas de : 100

la misma solución ajustada a pH = 2,0 da, al cabo de 24 horas, un número de gotas de 106



- la solución al 0,2 % de tensiuro reactivo según el Ejemplo 1 da un número de gotas de : 97
- 5. la misma solución ajustada a pH 2,0 da, al cabo de 24 horas, un número de gotas de: 59

EJEMPLO 12

10. Se emplean ambos productos, en solución al 0,2 % con 0,1 % de carbonato sódico, para lavar lana bruta. El efecto detergente (grado de blancura) es netamente superior al que se obtiene con los tensiuros macromoleculares.

15. De los baños de lavado de la lana puede segregarse la lanolina de manera sencilla ajustando con ácido mineral un pH de 3,5 y dejando reposar a la temperatura del ambiente por unas horas. El tensiuro se flocula y se le puede separar cuantitativamente junto con la lanolina. El agua del baño de lavado queda perfectamente clarificada.

REIVINDICACIONES

20. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas números 4633/72 del 28 de marzo de 1972, y 2748/72 del 26 de Febrero de 1973.

25. 1.- Procedimiento para la preparación de tensiuros reactivos de peso molecular bajo a partir de carbanidas, caracterizado por hacerse reaccionar, en una primera fase un compuesto monometilólico, eventualmente eterificado con un alcohol monovalente de 4 a 7 átomos de carbono, de una carbanida con un compuesto de hidroxilo hidrófobo o hidrófilo, introducirse en una segunda fase, en el compuesto etéreo,

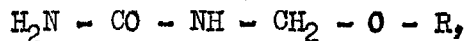




con formaldehido o con un agente donador de formaldehido, un segundo grupo metilolico^y en una fase final eterificarse este grupo metilolico con un compuesto de hidroxilo hidrofilo o hidrofobo para que el producto final contenga a lo menos un grupo hidrofobo y un grupo hidrofilo.

2.- Procedimiento segun la reivindicacion 1, caracterizado por emplearse preferentemente, en concepto de compuesto monometilolico de una carbamida, monometilolurea, eventualmente eterificada con un alcohol de 4 a 7 atomos de carbono.

3.- Procedimiento segun la reivindicacion 1, caracterizado en una forma preferente de su realizacion porque en la segunda fase del proceso se hace reaccionar el compuesto etérico de la carbamida monometilolica, de formula



en la que

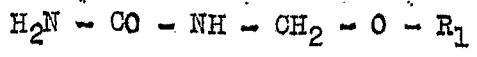
R significa alquilo o alquenilo con 6 a 22 atomos de carbono en cada caso, alquilociclohexilo o alquilfenilo con 2 a 12 atomos de carbono en la porcion alquilica en cada caso o cicloalquilo con 8 a 12 atomos de carbono en el anillo,

con formaldehido o con un agente donador de formaldehido y a continuacion eterificarse en la fase final del proceso, con un polialquilenglicol de peso molecular medio 2000 a lo sumo.

4.- Procedimiento segun la reivindicacion 3, caracterizado por emplearse mas selectivamente, en concepto de producto de partida, un compuesto de la formula



413026
413026



en la que

R₁ representa alquilo de 10 a 18 átomos de carbono.

5. 5.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por emplearse, en concepto de polialquilenglicol, un polietilenglicol de peso molecular medio 105 a 1500.

10. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la esterificación se verifica en presencia de un ácido débil, de preferencia un ácido alcan-carboxílico de 1 a 3 átomos de carbono a temperatura de 80 a 120°C y con presión de 1 a 30 mm de Hg, preferentemente de 10 a 25 mm de Hg.

15. 7.- Procedimiento para la preparación de tensiu-ros reactivos de peso molecular bajo a partir de carbamidas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 26 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 27 de Marzo 1973

p.e.

JAIMÉ IBARRA
p.
[Signature]
Firmado: JOSE L. MCRA

20.

