

CASE 1-8570/+

413027.2



413027

F.C. 11-11-75

Int. Cl.: C07D

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PRODUCTOS DE CONDENSACION DE CARBAMIDA-FORMALDEHIDO", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG., residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento son productos de condensación de carbamida-formaldehido que presentan a lo menos un radical hidrófilo y a lo menos un radical hidrófobo, caracterizado en que a lo menos un radical hidrófobo está ligado directamente o por medio de un puente de oxígeno o de

5. -N- (donde A significa hidrógeno o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono), y a lo menos un radical hidrófilo que está ligado por medio de un puente de éter N-metilólico, a un radical amino-1,3,5-triacínico.

10.

Por puente de éter N-metilólico debe entenderse

413027 2



en el caso que aquí se expone una agrupación de la fórmula



donde el nitrógeno pertenece a un grupo amínico del radical 1,3,5-triacínico y el oxígeno está ligado al radical hidrófilo. Eventualmente pueden también estar ligados a un átomo de nitrógeno dos radicales metilóxicos.

5.

En el caso del radical amino-1,3,5-triacínico se trata preferentemente de un radical que se deriva de la 2,4-diamina- o la 2,4,6-triamino-1,3,5-triacina.

10.

El radical hidrófobo en el producto de condensación de carbamida-formaldehído es, por ejemplo, un radical alifático saturado o insaturado, cíclico o acíclico, un radical aromático o un radical aralifático.

15.

El radical hidrófilo se deriva preferentemente de mono- ó poli-alquilenglicoles o de alcanolaminas.

20.

Los productos de condensación ventajosos contienen como radical hidrófobo un radical alquílico o alquenílico con 6 a 22 átomos de carbono, un radical cicloalquílico con 5 ó 6 átomos de carbono en el anillo, un radical alquilfenílico con 1 a 12 átomos de carbono en la porción alquílica, un radical fenílico, o un radical bencílico; y como radical hidrófilo, un radical mono- ó poli-alquilenglicólico de peso molecular medio 2000 a lo sumo, en particular de 62 o respectivamente 105 a 2000 o, sobre todo, de 105 a 1500.

25.

Presentan particular interés los productos de condensación de carbamida-formaldehído de la fórmula



27

n-hexilo, nodecilo, n-dodecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo o behenilo; de un radical alquénico, como delta^{9,10}-decenilo, delta^{9,10}-dodecenilo, delta^{9,10}-hexadecenilo o delta^{9,10}-delta^{12,13}-octadecadienilo; de un radical cicloalquílico, como ciclopentilo o ciclohexilo; de un radical alquilfenílico, como 3,5-di-tercibutilfenilo, p-n-nonilfenilo o p-n-dodecifenilo; fenilo o bencilo:

5.

En el significado de A los radicales alquílicos son, por ejemplo, metilo, etilo, isopropilo, n-propilo o n-butilo.

10.

Para Z, halógeno significa normalmente yodo, o, de preferencia, bromo o cloro. El cloro es el más apropiado como halógeno.

15.

El grupo $-CH_2-O-Q$ en la definición de Y, Y', Y" e Y''' representa un grupo metilólico, eventualmente eterificado con un alcohol de 1 a 4 átomos de carbono. En calidad de alcohol entran aquí en cuenta, por ejemplo, el metanol, el etanol, el isopropanol, el N-propanol o el n-butanol. Y, Y', Y" e Y''' constituyen de preferencia hidrógeno, metoximetilo o el grupo CH_2-X .

20.

El radical X se deriva de mono- ó poli-alquilenglicoles que normalmente presentan por unidad alquilénica de 2 a 4 átomos de carbono, preferentemente 2. Los polialquilenglicoles, con los cuales se alude también a los dialquilenglicoles, se prefieren sobre los monoalquilenglicoles. El radical X está siempre unido por medio de uno de sus átomos de oxígeno al grupo metilénico. Los radicales alquilenglicólicos pueden además estar eterificados terminalmente con un alcohol de 4 átomos de carbono a lo sumo; por ejemplo, con n-butanol, n-propanol, etanol o, en particular, metanol. Se

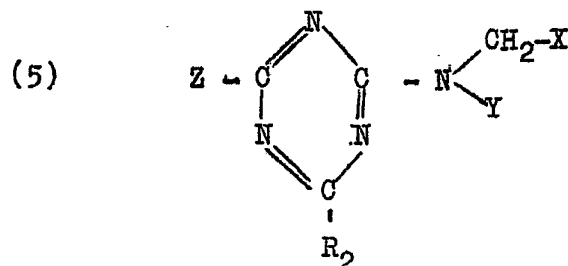
25.



X, Y y Z tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes.

Entre estos compuestos interesan sobre todo los de la fórmula

5.



10.

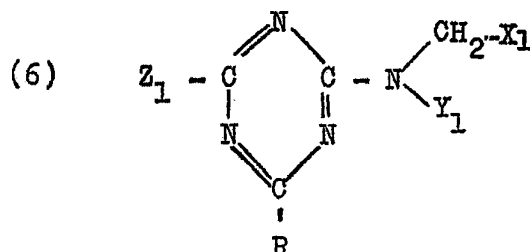
en la que

R_2 significa alquilo con 10 a 18 átomos de carbono y

X, Y y Z tienen el mismo significado que se les ha asignado antes.

15.

Presentan además interés primordial los productos de condensación de la fórmula



20.

en la que

Z_1 significa cloro o $-\text{N} \begin{array}{l} \text{Y}_1 \\ \text{Y}'_1 \end{array} ;$

Y_1 e Y'_1 significan cada uno hidrógeno, $-\text{CH}_2\text{OQ}$ o $-\text{CH}_2 - \text{X}_1$;

25.

X_1 significa un radical polietilénico de peso molecular medio 105 a 1500, ligado por medio de un átomo de oxígeno; y

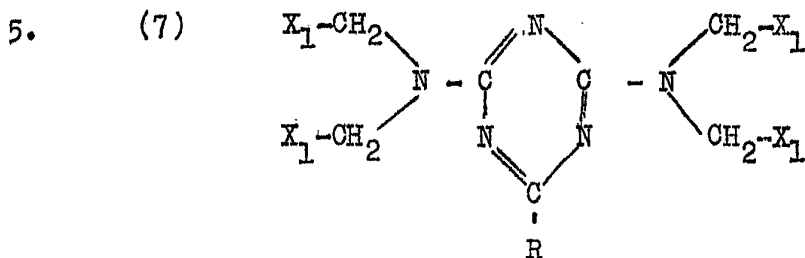
R y Q tienen el mismo significado que se les ha

413027 27



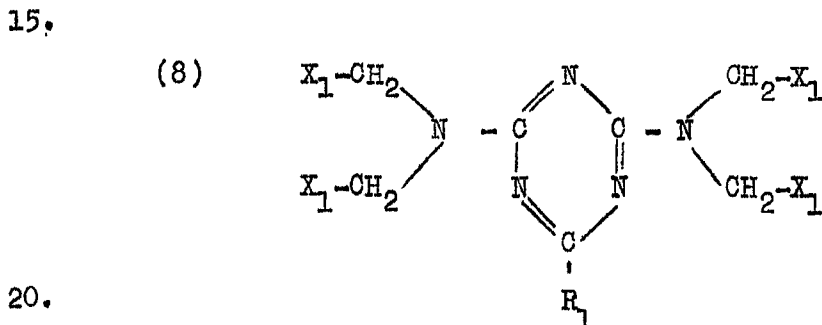
atribuido antes.

Gozan aquí de preferencia especial los productos de condensación de la fórmula

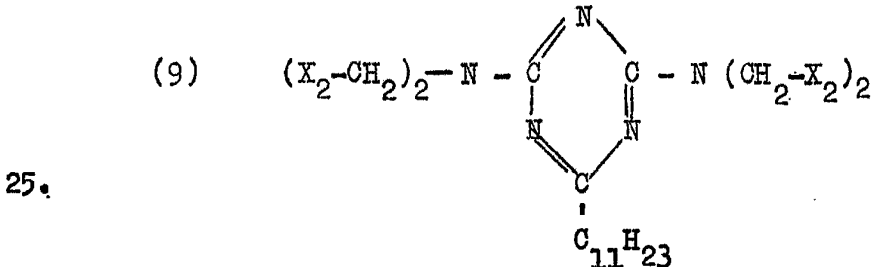


10. en la que
 R y X₁ tienen el mismo significado que se les ha asignado antes.

Han demostrado ser muy ventajosos los productos de la fórmula



20. y en particular el compuesto guanamínico de la fórmula



donde

R₁ y X₁ tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes,

413027



mientras que

X₂ b es un radical polietilenglicólico de peso molecular medio 300, ligado por medio de un átomo de oxígeno.

5. Los productos de condensación de carbamidaformaldehído conformes a este invento se preparan haciendo reaccionar :

- a) un producto de condensación de carbamida-formaldehído, que contiene a lo menos un radical hidrófobo y que presenta a lo menos un grupo N-metilólico libre,
10. b) con un alquilenglicol, en presencia de un ácido débil, a temperatura de 80 a 120°C y con presión de 1 a 30 mm de Hg,

o bien

15. c) con un óxido de alquileo, en presencia de un alcoholato metálico de un metal de transición de los grupos IV, V o VI del Sistema Periódico y eventualmente de un hidróxido de metal alcalino o un alcoholato de metal alcalino, a temperatura de 10 a 160°C y con presión de 1 a 20 atmósferas absolutas.
- 20.

De preferencia se utilizan como componente a) los productos de condensación de 2,4-diamino- o 2,4,6-triamino-1,3,5-triacina con formaldehído que contiene a lo menos un radical hidrófobo ligado de la manera ya indicada.

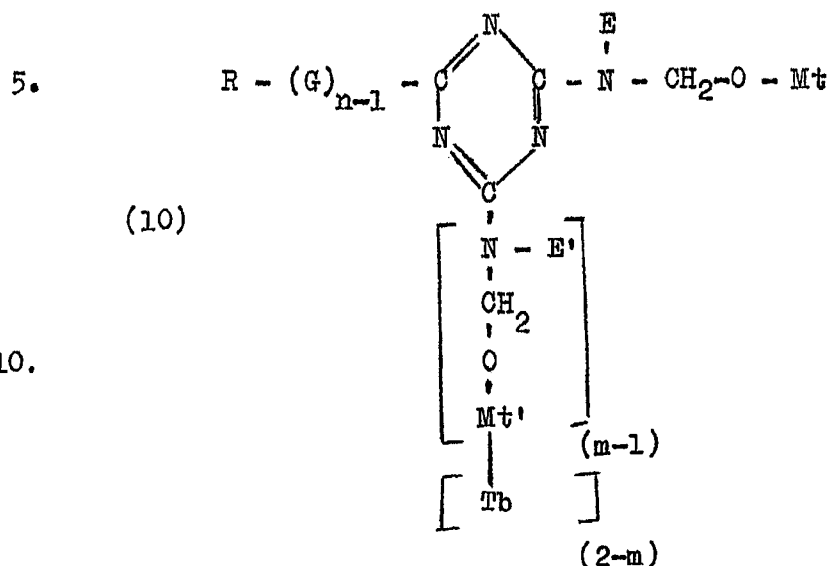
25. En este aspecto tienen interés especial los productos de condensación que contienen, como radical hidrófobo conforme a la definición, alquilo o alqueno de 6 a 22 átomos de carbono, cicloalquilo de 5 a 6 átomos de carbono en el anillo, alquilfenilo de 1 a 12 átomos de carbono en la por

413027



ción alquílica, fenilo o bencilo.

Los componentes a) de interés primordial corresponden a la fórmula



en la que

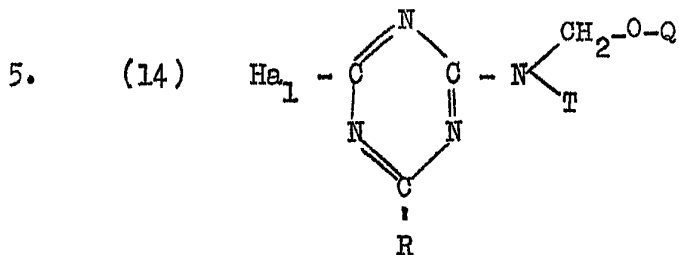
15. R, G y n tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes;
- Mt y Mt' significan cada uno hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono;
- Tb significa halógeno o $-\text{N} \begin{array}{l} \text{E}'' \\ \text{E}''' \end{array}$;
20. E, E', E'' y E''' significan cada uno hidrógeno o $-\text{CH}_2 - \text{O} - \text{Q}$, (donde Q es hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono);
- m significa 1 o 2; y
25. un grupo N-metilólico, a lo menos, está libre.

Los productos de condensación de la fórmula (3) se preparan a partir de 1,3,5-triacinas de la fórmula

413027



Los productos de condensación de la fórmula (6) se obtienen empleando como componente a) una 1,3,5-triacina de la fórmula



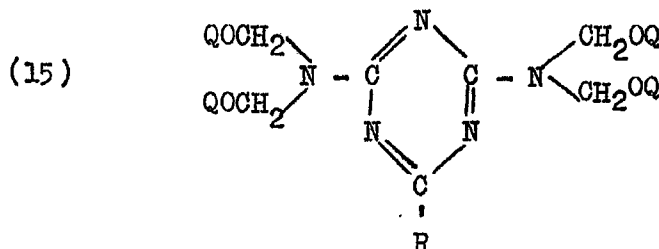
en la que

10. Ha_1 significa cloro o -N^{T}

R, T, T' y Q tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes; y

un grupo N-metilóico, a lo menos, está libre.

15. Los productos de condensación de la fórmula (7) se obtienen a partir de la 1,3,5-triacina de la fórmula



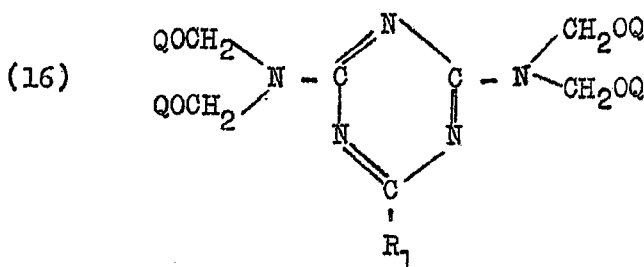
en la que

R y Q tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes y a lo menos un símbolo Q es hidrógeno.

25.

Los productos de condensación, sumamente apropiados, de la fórmula (8) se obtienen a partir de 1,3,5-triacinas de la fórmula

413027



5.

en la que

Q y R₁ tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes y a lo menos un símbolo Q representa hidrógeno.

10.

El producto de condensación, preferido, de la fórmula (9) se obtiene haciendo reaccionar un tetrametilol-lauroguanamina con un polietilenglicol de peso molecular medio 300.

15.

Ahora bien, el componente a) se hace reaccionar, ya sea con b) un polialquilenglicol, ya sea con c) un óxido de alquileo.

20.

Como componente b) han demostrado ser ventajosos los polialquilenglicoles de peso molecular medio 2000 a lo sumo (por ejemplo, de 105 a 2000) y con 2 a 4 átomos de carbono por unidad alquilénica; y en particular los polietilenglicoles de peso molecular medio 105 a 1500 o, sobre todo, de 300 aproximadamente. En calidad de polialquilenglicoles entran en cuenta, por ejemplo, el polibutilenglicol o, en especial, el polipropilenglicol y, sobre todo, el polietilenglicol.

25.

La reacción con b) se efectúa convenientemente en presencia, como ácido débil, de un ácido alcanarboxílico con 1 a 3 átomos de carbono. Además del ácido fórmico y el ácido propiónico, se ha revelado aquí ventajoso el ácido



413027²⁷

acético, sobre todo. Se prefiere efectuar esta reacción a temperatura de 90 a 100°C. La presión es preferentemente de 10 a 25 mm de Hg.

5. Terminada la adición resulta conveniente neutralizar con una base el producto de ella. Para este fin entran en cuenta sobre todo las alcanolaminas, como la monoetanolamina, la dietanolamina o, en particular, la trietanolamina.

10. En la variante del procedimiento en que la reacción se efectúa con el componente c) deben entenderse por óxidos de alquileo los compuestos que presentan una agrupación de epóxido.

Se trata en este caso, por ejemplo, del óxido de estireno y el éter diglicídico, pero preferentemente del óxido de propileno o, sobre todo, del óxido de etileno.

15. La reacción en el óxido de alquileo se realiza en presencia, como catalizador, de un alcoholato metálico, el cual corresponde preferentemente a la fórmula



en la que

20. Me significa un metal de transición q-valente de los grupos IV, V o VI del Sistema Periódico;

Ak significa fenilo, bencilo, cicloalquilo con 12 átomos de carbono a lo sumo en el anillo (en particular, 5 a 12 y, sobre todo, 8 a 12)

25. o de preferencia alquilo de 1 a 4 átomos de carbono (eventualmente substituído por halógeno);

B significa halógeno o alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono;

r tiene el valor de 1 a q; y

413027



q tiene el valor de 4, 5 ó 6.

En el caso de estos alcoholatos metálicos se trata particularmente de alcoholatos de metales de transición de los grupos IV, V o VI del período 4, 5 o 6 del Sistema

- 5. Periódico según Lange's Handbook of Chemistry, décima edición, 1967, págs. 60 y 61. A estos metales de transición, designados también como elementos de los grupos intermedios, de los grupos a o de los grupos b, pertenecen el titanio, el circonio, el hafnio, el vanadio, el niobio, el tantalio, el cromo, el molibdeno y el tungsteno. En el caso del radical -O-Ak se trata preferentemente de un radical de un alcohol, eventualmente clorado (como, por ejemplo, metanol, etanol, beta-cloro-etanol, isopropanol, n-propanol, n-butanol, butanol secundario o butanol terciario) o asimismo de fenol,
- 10. alcohol bencílico o un cicloalcohol provisto de conveniencia de 5 a 12 átomos de carbono, como el ciclododecanol. En el concepto de halógeno, B significa, por ejemplo, bromo o preferentemente, cloro. En el concepto de alcóxilo, B es normalmente distinto de OAk y puede ser, por ejemplo, metóxilo,
- 15. etóxilo, propóxilo o, de preferencia, butóxilo.

La reacción con el componente c) se efectúa con ventaja en presencia de alcoholatos metálicos de la fórmula



en la que

- 25. Me_1 significa niobio^V, tantalio^V, tungsteno^{VI}, molibdeno^{VI} o hafnio^{IV};
- Ak_1 significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono; y
- q significa 4, 5 o 6 según la valencia del metal.

413027

27



Alcoholatos metálicos sumamente apropiados corresponden a la fórmula



en la que

- 5. Me_2 significa niobio^V, tantalio^V o tungsteno^{VI};
- q_1 significa 5 o 6; y
- Ak_1 tiene el mismo significado que se le ha asignado antes.

- 10. La reacción con el componente c) se realiza preferentemente en presencia de un catalizador adicional, como, por ejemplo, un hidróxido de metal alcalino o un alcoholato de metal alcalino con un alcohol de 1 a 4 átomos de carbono.

- 15. Como representantes de tales catalizadores entran en cuenta, por ejemplo, el hidróxido de litio, de sodio, de potasio, de rubidio o de cesio o bien los respectivos alcoholatos de alcoholes, como los que se han indicado para los alcoholatos de los metales de transición.

- 20. Se emplea preferentemente como catalizador adicional el hidróxido sódico o el potásico o un alcoholato sódico o potásico de un alcohol de 1 a 4 átomos de carbono.

- 25. Los alcoholatos metálicos, solos o en mezcla con los hidróxidos o alcoholatos de metal alcalino, se utilizan con ventaja en cantidades de 0,05 a 5%, preferentemente de 0,1 a 2% y en particular de 0,4 a 1%, respecto al peso de la mezcla reaccional. De preferencia se emplean juntos ambos tipos de catalizadores.

Siempre que se empleen juntos ambos tipos de catalizadores, la relación ponderal de alcoholato de metal

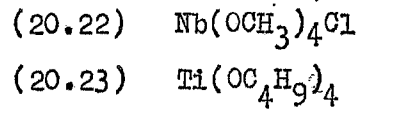
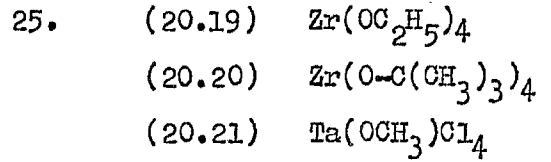
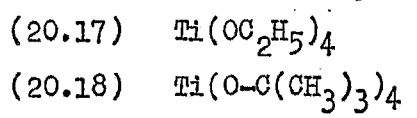
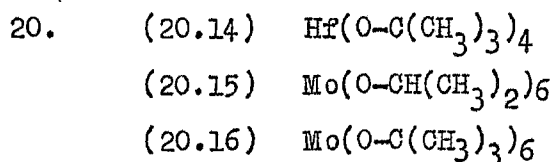
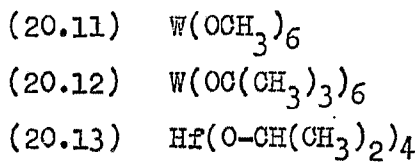
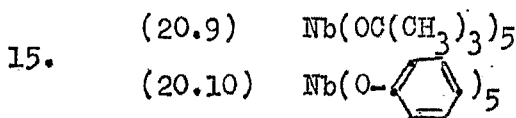
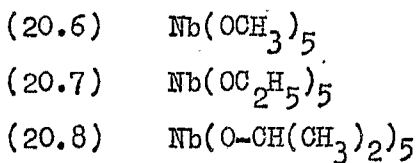
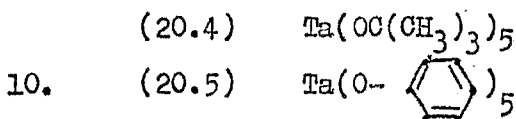
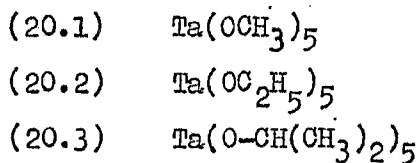
413027 27



de transición a hidróxido o alcoholato alcalino es normal - mente de 9:1 a 1:9, preferentemente de 4:1 a 1:4 o, sobre todo, de 7:3 a 3:7.

Representantes típicos de los alcoholatos de me-

5. tal de transición son, por ejemplo :





413027 27 MAR. 1971

- (20.24) $Zr(OCH_2CH_2Cl)_4$
- (20.25) $TaOCH_3(OC(CH_3)_3)_4$
- (20.26) $Zr(OCH_3)Cl_3$

Representantes típicos de los hidróxidos y alco-

5. holatos de metal alcalino son, entre otros :

- (21.1) $LiOH$
- (21.2) $NaOH$
- (21.3) KOH
- (21.4) $LiOCH_3$
- 10. (21.5) $NaOCH_3$
- (21.6) $NaOC_2H_5$
- (21.7) $NaOC(CH_3)_3$
- (21.8) $KOCH_3$
- (21.9) KOC_2H_5
- 15. (21.10) $KOC(CH_3)_3$

La temperatura para la reacción con el componente c) es de preferencia de 30 a 120°C, o en particular de 40 a 90°C. La reacción puede llevarse a cabo a la presión atmosférica o con sobrepresión. Preferentemente la presión es de 20. 1 a 15 atmósferas absolutas, o en particular, de 1 a 11 atmósferas absolutas. Normalmente se actúa con la llamada presión autógena, es decir, con la presión creada por la propia mezcla a la temperatura dada.

Según la finalidad de empleo de los productos de 25. reacción, se adicionan normalmente de 1 a 100, y preferentemente de 1 a 25, moles del componente c) al componente a).

En ocasiones puede ser oportuno realizar la alcoholación en presencia de un segundo alcóxido que no parti-

413027 27.....



cipe en la reacción genuina. Por ejemplo, puede hacerse reaccionar con óxido de etileno y emplearse óxido de propileno o dioxano como medio de reacción o como agente suspensor.

5. La reacción con el componente c) tiene la ventaja de que en condiciones suaves, es decir, a temperatura relativamente baja y con un sistema catalizador prácticamente neutro, pueden adicionarse óxidos de alquileno directamente a un compuesto aminotriacínico N-metilolado. Como se sabe, los compuestos N-metilolaminotriacínicos son inestables ya en medio débilmente ácido, y en medio fuertemente alcalino forman policondensados o desprenden formaldehído y agua.

10. Las adiciones de óxido de etileno, por ejemplo, a un compuesto orgánico que presente un átomo de hidrógeno móvil se realizan de ordinario a temperaturas de 160 a 200°C. Con temperaturas tan altas, sin embargo, la mayoría de los compuestos N-metilólicos son ya estables, es decir, se produce una desintegración de los grupos metilólicos.

15. Gracias al sistema catalizador empleado de acuerdo con este invento se ha vuelto ahora posible realizar con éxito tales adiciones aún a temperaturas relativamente bajas, o sea a temperaturas por debajo de 160°C, sin que se produzca desintegración de los grupos metilólicos.

20. Los productos logrados según este invento son principalmente productos monómeros de peso molecular bajo, que pueden contener a lo sumo porciones inferiores de productos de condensación más alta.

25. Los productos de condensación de carbamidaformaldehído conformes a este invento son tensiuros reactivos y pueden utilizarse en todos los casos en que resulta oportu-

41302727



no el empleo de tensiuros reactivos. De la solución acuosa, estos productos de condensación reactivos se segregan, después de la acidificación (o sea con índices de pH inferiores a 5 aproximadamente), en forma de resinas hidrófobas in solubles.

- 5.
- En virtud de sus grupos de metilol o respectivamente de metilol eterificado, los productos de este invento son reactivos y pueden, según la sustitución, utilizarse para diversos fines. En particular son aptos en el papel de los llamados tensiuros reactivos, es decir, como productos tensioactivos reactivos que en determinadas condiciones (por ejemplo, con reacción ácida o a temperatura elevada) pueden ponerse en un estado insoluble irreversible. Son utilizables, por ejemplo, para la preparación de microcápsulas.
- 10.
- 15.
- Por otra parte, se distinguen por buen poder espumante y limpiador y sirven de detergentes, aditivos para los detergentes, emulgentes, dispersantes, aditivos para los hidrofo-bantes, suavizadores del tacto hidrofílicos y asimismo de carriers.
- 20.
- Los ejemplos que siguen explican el invento sin limitarlo a ellos. En estos ejemplos, los porcentajes son siempre porcentajes en peso.

EJEMPLO 1

- 25.
- En un recipiente agitador se depositan 38,7 g (0,1 mol) de tetrametilol-lauroguanamina, 1,5 g de ácido acético glacial y 42 g de polietilenglicol de peso molecular medio 300. A temperatura de 90 a 100°C y con vacío de 15 mm de Hg, se procede a condensar, con lo que se destilan 3 g de agua, mezclada con ácido acético.

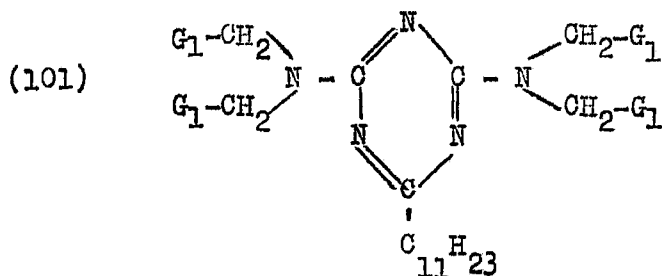
27 MAR 1953



413027

Se obtienen 79 g de un tensiuro reactivo de buen poder espumante y detergente, que se disuelve en agua con limpidez.

5. Este producto de condensación corresponde primordialmente a la fórmula



10.

en la que

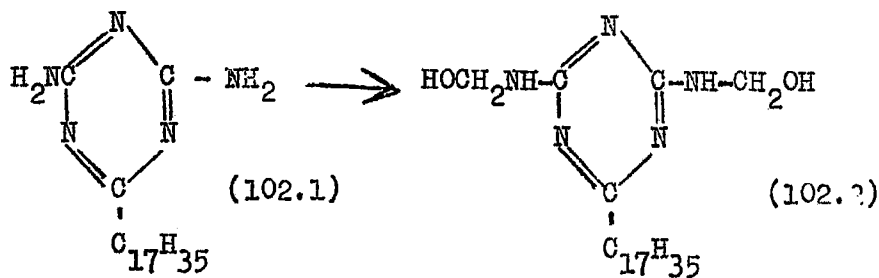
G_1 denota un radical polietilenglicólico de peso molecular medio 300, ligado por un átomo de oxígeno.

15.

EJEMPLO 2

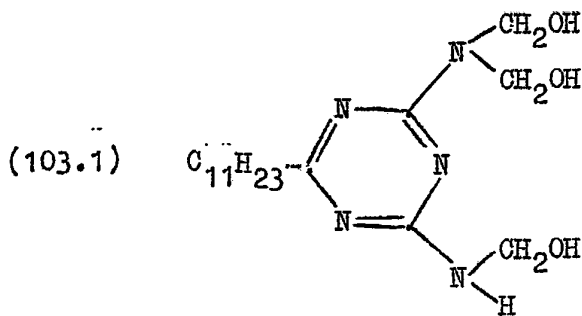
Se disuelven 351 g (1 mol) de octadecilguanamina de la fórmula (102.1) en 1000 g de etanol y se añaden 500 g de formaldehído al 37,5%. Después de 30 minutos de reflujo a 80°C, se destila el alcohol, lo mismo que el agua y el exceso de formaldehído, y se seca el residuo en vacío y a 60°. Se obtienen 400 g de dimetilol-octadecil-guanamina:

20.



205 g (1/2 mol) de la dimetilol-octadecilguanamina de la fórmula (102.2) se calientan en presencia de 5 g

413027



5.

Medición: CH_2O combinado, calculado	<u>25 %</u>
total, medido	<u>28,2 %</u>
libre, medido	<u>- 4,0 %</u>
combinado, medido	<u>24,2 %</u>

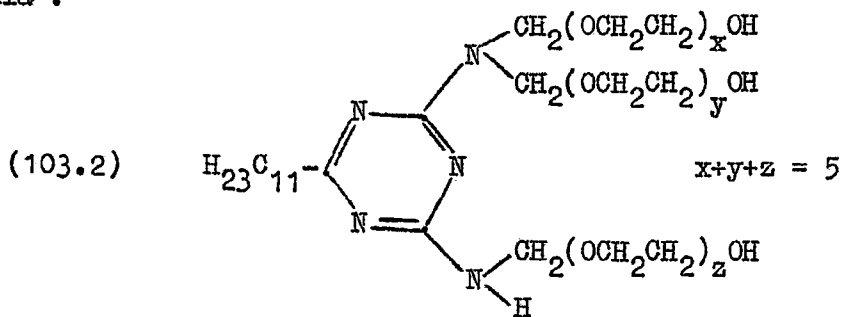
10.

b) 11,6 g (0,03 moles) del producto intermedio de la fórmula (103.1) se funden junto con 6,6 g (0,15 moles) de óxido de etileno y 100 mg de Ta $(OC_2H_5)_5$ y se sacude la fusión durante 16 horas en un baño de aceite termostatzado a 80°C, con lo cual se obtienen 18,0 g de un producto céreo. Esto corresponde a un rendimiento del 99%.

15.

El producto corresponde principalmente a la fórmula :

20.



25.

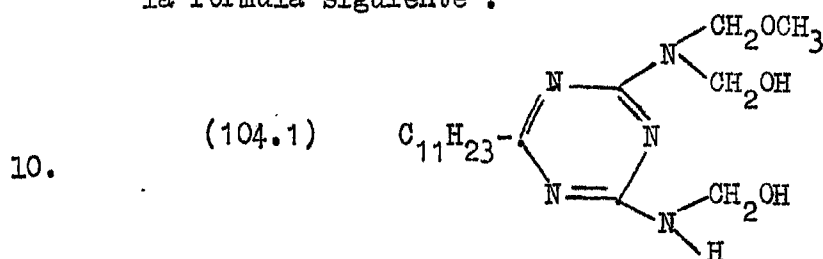
EJEMPLO 4

a) Se disuelven en 200 cc de metanol hirviente 64 g del producto de reacción de la fórmula (103.1) descrito en el ejemplo 3 y se ajusta a pH con 4 g de ácido clorhídrico al 37%. La eterificación se realiza a 65°C durante 15 minutos.

413027²⁷



5. A continuación se deja instilar solución acuosa de NaOH al 25 % hasta que la mezcla presenta un pH de 6,5 - 7,0. Se filtra en caliente la mezcla reaccional, se la descarga con cautela del metanol en exceso mediante evaporación y se la seca a 50°C, en vacío. El rendimiento en monoéter es de 64 g (96,2%) de un producto céreo, que tiene predominantemente la fórmula siguiente :



La determinación del formaldehído da los resultados siguientes :

15.	CH ₂ combinado, calculado	24,3 %
	CH ₂ total, medido	24,4 %
	CH ₂ O libre	alrededor de 1%
	CH ₂ O combinado	alrededor de 23,4%

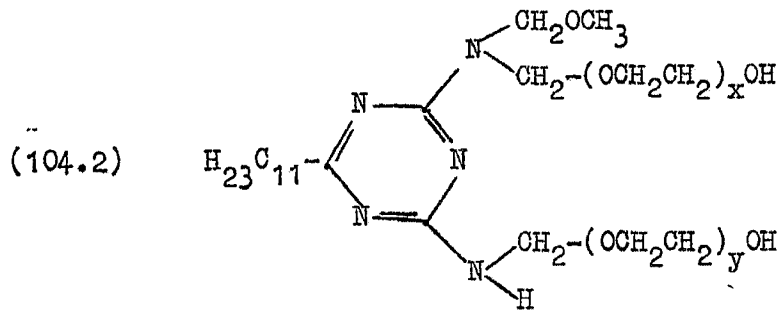
20. b) 6,5 g (0,0175 moles) del producto intermedio de la fórmula (104.1) procedente de a) se funden junto con 13,2 g (0,35 moles) de óxido de etileno y 100 mg de Ta (OC₂H₅)₅ y se sacude la fusión durante 16 horas en un baño de aceite termostatzado a 80°C, con lo cual se obtienen 11,7 g de un producto céreo. Esto corresponde a un rendimiento del

25. 60%.

El producto corresponde en su mayor parte a la fórmula

413027

27/1/57

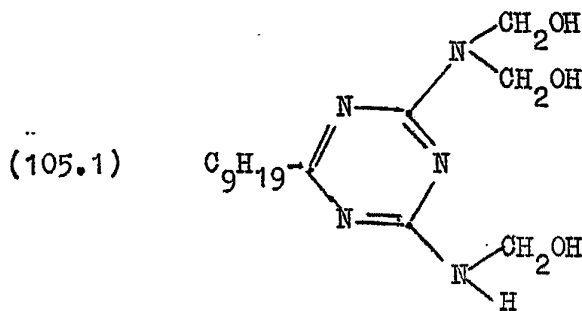


x + y = 20

5.

EJEMPLO 5

- a) Se funden a 120°C, en un matraz redondo, 120 g (0,5 moles) de caprinoguanamina y se trata la fusión, agitando, con 12 g de trietanolamina (pH = 8-10). Se introducen en esta mezcla, por porciones, 120 g de paraformaldehído (4,0 moles), con lo cual se metilola la caprinoguanamina. Se obtienen 170 g de un producto que huele fuertemente a formaldehído y que, a juzgar por el análisis del formaldehído
- 10.
15. corresponde predominantemente a la fórmula:



20.

CH ₂ O calculado	27,3 %
total, medido	31,8 %
libre	6,0 %
combinado	25,8 %

25.

- b) 6,1 g (0,018 moles) del producto intermedio de la fórmula (105.1) procedente de a) se funden junto con 4,4 g (0,1 mol) de óxido de etileno y 100 mg de Ta(OC₂H₅)₅ y se sacude la fusión durante 16 horas en un baño de aceite

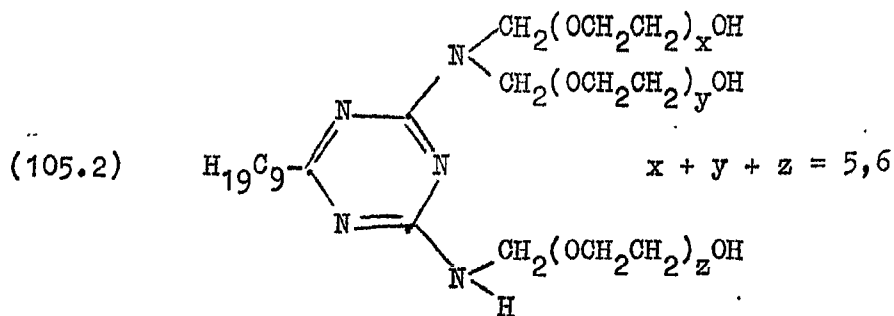
413027.27



termoestabilizado a 80°C, con lo cual se obtienen 10,5 g de un producto ceroso. Esto corresponde a un rendimiento del 100%.

El producto corresponde principalmente a la fórmula

5. la



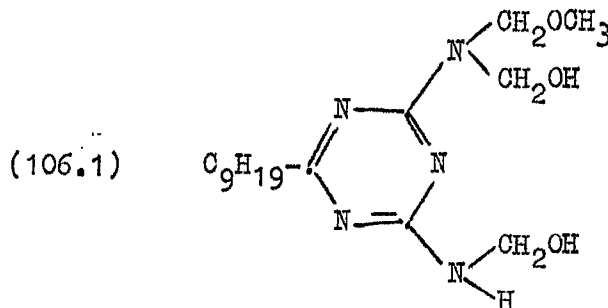
EJEMPLO 6

a) Se disuelven en 200 cc de metanol hirviente 85 g (0,26 moles) del producto de reacción de la fórmula (105.1) preparado según a) del Ejemplo 5 y se ajusta el pH de la solución a 3 con 5 g de ácido clorhídrico al 37%. La eterificación se realiza a 65°C, durante 15 minutos. A continuación se deja instilar solución de NaOH al 25% hasta que la mezcla presenta un pH de 6,5-7,0. Se filtra en caliente la mezcla reaccional, se la descarga con cautela del metanol sobrante, en vacío, y se la seca durante la noche a 50°C en vacío, con lo cual se obtienen 96 g de un producto algo ceroso, que a juzgar por el análisis del formaldehído corresponde predominantemente a la fórmula

15.

20.

25.



413027

27 MAR 1957



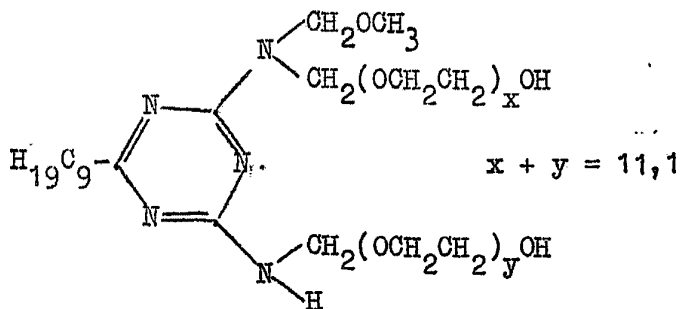
CH ₂ O calculado	26,2 %
total, medido	26,3 %
libre	2,0 %
combinado	24,3 %

5. b) 6 g (0,018 moles) del producto intermedio de la fórmula (106.1) procedente de a) se funden junto con 8,8 g (0,2 moles) de óxido de etileno y 100 mg de Ta(O₂H₅)₅ y se sacude la fusión durante 20 horas en un baño de aceite termostaticado a 60°C, con lo cual se obtienen 9,8 g de un producto ceroso. Esto corresponde a un rendimiento del 68 %.

El producto corresponde principalmente a la fórmula.

15.

(106.2)



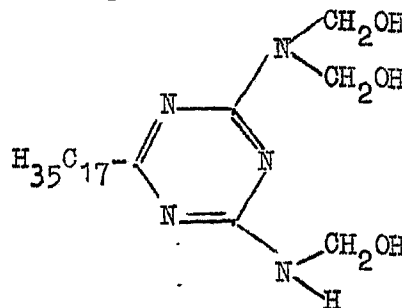
EJEMPLO 7

20.

- a) Se funden a 120°C, en un matraz redondo, 8,7 g (0,25 moles) de estearilguanamina y, agitando, se trata la fusión con 9 g de trietanolamina (pH = 8,10). En esta mezcla se introduce, en 2 porciones de 30 g, paraformaldehído (2,0 moles), con lo cual se obtienen 110 g del compuesto metilolado de la fórmula

25.

(107.1)



413027

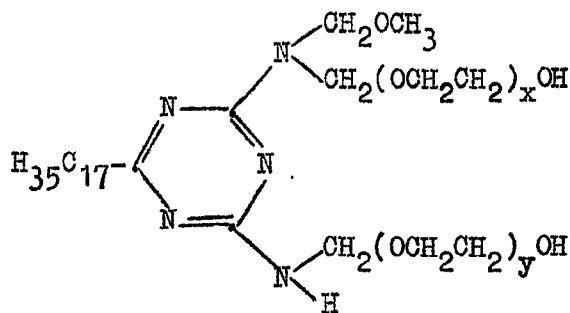


- b) 55 g (0,125 moles) de este producto intermedio se disuelven en 200 cc de metanol hirviente y se ajusta la solución a pH 3 con 4 g de ácido clorhídrico al 37%. La esterificación se efectúa a 65°C durante 15 minutos. A continuación se deja instilar solución de NaOH al 25% hasta que la mezcla presenta un pH de 6,5-7,0. Se filtra en caliente la mezcla reaccional, se elimina con cautela el metanol sobrante, por evaporación en vacío, y se seca a 50°C y en vacío. El rendimiento en monoéster es de 60 g (98 % de la teoría).
- 5.
10. CH_2O calculado (para el compuesto trimetilólico)
- | | |
|---------------|-----------------|
| total, medido | 19,7 % |
| libre | 20,5 % |
| combinado | alrededor de 1% |
| | 19,5 %. |
15. c) 7,4 g (0,017 moles) del producto intermedio de b) se funden junto con 13,2 g (0,3 moles) de óxido de etileno y 100 mg de $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ y se sacude la fusión durante 16 horas en un baño de aceite termostatzado a 80°C, con lo cual se obtienen 20 g de un producto céreo. Esto corresponde a un rendimiento del 94,5%.
- 20.

Este producto corresponde principalmente a la fórmula

25.

(107.2)



$$x + y = 17,6$$

413027



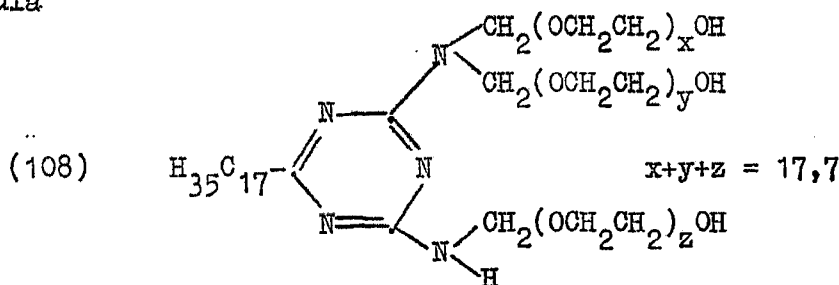
EJEMPLO 8

Se funden 7,95 g (0,017 moles) del producto intermedio de la fórmula (107,1) del Ejemplo 7 junto con 13,2 g (0,3 moles) de óxido de etileno y 100 mg de Ta(OC₂H₅)₅ y se sacude la fusión durante 16 horas en un baño de aceite termostaticado a 80°C, con lo cual se obtienen 20,5 g de un producto céreo. Esto corresponde a un rendimiento del 99%.

5.

Este producto corresponde principalmente a la

10. fórmula



15.

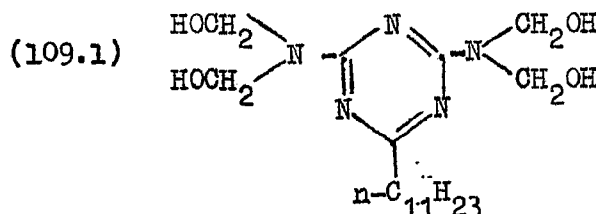
Igual que el producto final del Ejemplo 7, también este preparado tiene, además del efecto detergente, muy buenos efectos hidrofobantes, que no sólo son resistentes al lavado, sino también a la limpieza en seco y que no producen ningún halo de disolvente.

20.

EJEMPLO 9

En un tubo de vidrio se funden 100 mg de Ta(OC(CH₃)₃)₅ junto con 6,6 g (lo que corresponde a 6 moles) de óxido de etileno y 9,7 g del compuesto de la fórmula

25.



413027₂₇M.M.



on la quo

G₃ denota un radical polietilenglicólico de peso molecular medio 600, ligado por un átomo de oxígeno.

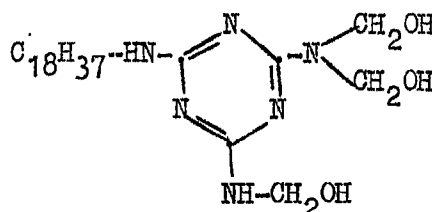
5.

EJEMPLO 11

- a) Se hacen reaccionar a 180°C, en agitación y durante 5 horas, 420 g (1,5 moles) de una ostearilamina técnica con 192 g (1,5 moles) de molamina. A continuación se filtra la mezcla reaccional a 100°C, y luego se motilola el compuesto de ostearilmolamina en el filtrado de manera conocida.
10. b) 12,5 g (0,025 moles) del producto intermedio procedente de a), de la fórmula

15.

(111.1)



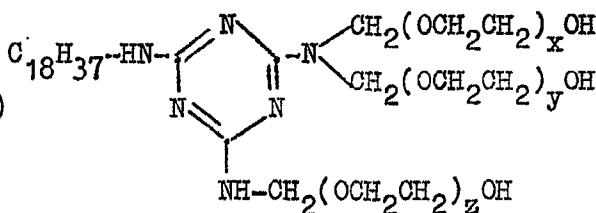
20.

se funden junto con 13,2 g (0,3 moles) de óxido de etileno y 100 mg de Ta(OC₂H₅)₅ y se sacude la fusión en un baño de aceite termoestabilizado a 80°C, durante 16 horas, con lo cual se obtienen 22,5 g de un producto céreo. Rendimiento: 87 %.

El producto de la reacción corresponde principalmente a la fórmula

25.

(111.2)



x + y + z = 12

413027

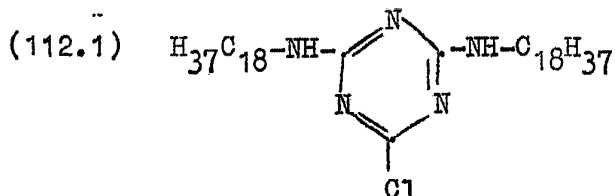
27.....



EJEMPLO 12

a) En una autoclave se hacen reaccionar a 150°C y con presión de 10 atmósferas absolutas, durante 3 a 6 horas, 25 g (0,038 moles) de un compuesto de la fórmula

5.

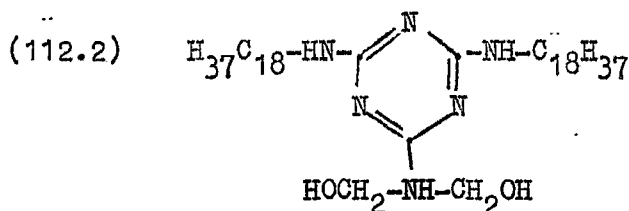


10.

con 30 cc de solución acuosa de amoníaco al 25% (0,4 moles) en 60 cc de dioxano. Luego se metilola de manera conocida el producto intermedio conocido.

b) 6,62 g (0,01 mol) del compuesto metilólico obtenido de a), de la fórmula

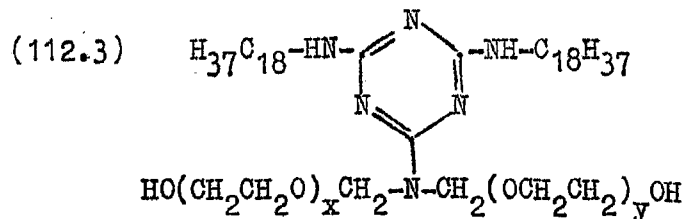
15.



20.

se funden junto con 4,4 g (0,1 mol) de óxido de etileno y 100 mg de $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ y se sacude la fusión durante 16 horas en un baño de aceite termoestabilizado a 90°C, con lo cual se obtienen 11 g (rendimiento: 99%) de un producto céreo, pardusco, de la fórmula

25.



$x + y = 10$

413027²⁷



EJEMPLO 13

- a)
5. En 1 litro de agua blanda que contiene 2,5 g del tensiuro reactivo desionizado preparado según el Ejemplo 1 se lavan 20 g de lana bruta (que previamente se había aclarado con agua fría), para lo cual se la revuelve durante 6 minutos a 60°C. El pH del baño antes del lavado es de 8,6 y después del lavado de 7,8. Después de lavarla en agua caliente, la lana ya no contiene prácticamente impurezas. El líquido de lavado, todavía caliente, se trata con 20 cc de ácido sulfúrico al 10%, lo que hace que el tensiuro reactivo se reticule en 30 minutos y se sedimente junto con la lanolina en forma de precipitado floculento. Se extrae dos veces con 50 cc de bencina cada vez y se separa de las aguas residuales clarificadas. Filtrando y concentrando la solución bencínica, que además de la lanolina contiene todavía impurezas, se obtienen como residuo 1,18 g de lanolina con un índice de acidez de 12,2.
- 10.
- 15.
- b)
20. Se realiza la misma prueba del lavado empleando, en lugar del tensiuro reactivo, un producto de adición de 10 moléculas de óxido de etileno a 1 molécula de nonilfenol. Se obtiene una lana lavado pulcramente, pero no se logra de manera sencilla separar cuantitativamente del baño de lavado la lanolina. En consecuencia, aparece un agua de lavado muy turbia, que contiene cantidades considerables de lanolina emulsionada.
- 25.

EJEMPLO 14

Fulardeando popolín de algodón con una solución del tensiuro reactivo del Ejemplo 2 que contiene un poco de monofosfato amónico y catalizador, secando y calentando por



5 minutos a 150°C, se obtiene como en el Ejemplo anterior un efecto hidrófobo sólido al lavado y a la limpieza en seco.

REIVINDICACIONES

5. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y depropia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas números 4632/72 del 28 de marzo de 1972, y 18727/72 del 22 de diciembre de 1972 y 2749/73 del 26 Febrero de 1973.
10. 1. Procedimiento para la preparación de productos de condensación de carbamida-formaldehído de tipo que presentan a lo menos un radical hidrófobo y un radical hidrófilo, de los que a lo menos un radical hidrófobo está ligado directamente o por medio de un puente de oxígeno o de -N- (donde A significa hidrógeno o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono) y a lo menos un radical hidrófilo está ligado por medio de un puente de éter N-metilólico, a un radical amino-1,3,5-triacínico, caracterizado por
15. hacerse reaccionar:
20. a) un producto de condensación de carbamida-formaldehído que contiene a lo menos un radical hidrófobo ligado de la manera ya indicada y que presenta a lo menos un grupo N-metilólico libre, con
25. b) un alquilenglicol, en presencia de un ácido débil, a temperatura de 80 a 120°C y con presión de 1 a 30 mm de Hg.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque, en una variante de su realización,



413027

413027 2

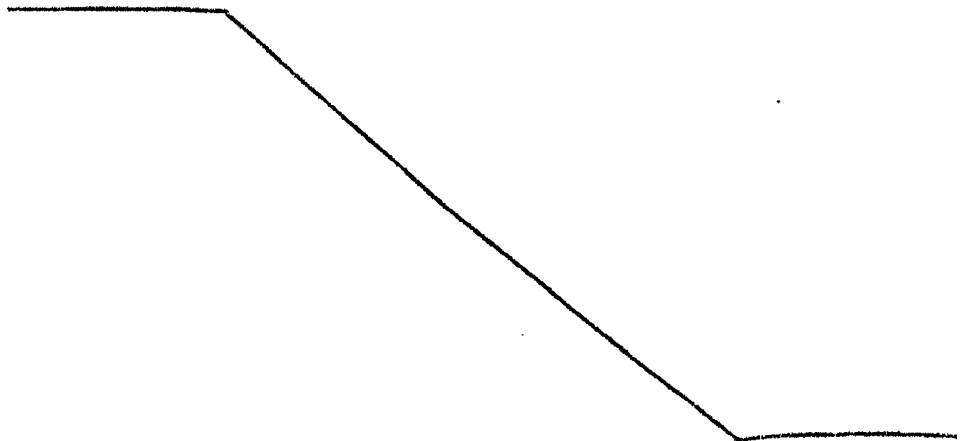


se hace reaccionar el producto de condensación carbamida-formaldehído a) con

5. c) un óxido de alquileo, en presencia de un alcoholato metálico de un metal de transición de los grupos IV, V o VI del Sistema Periódico y eventualmente de un hidróxido de metal alcalino o un alcoholato de metal alcalino, a temperatura de 10 a 160°C y con presión de 1 a 20 atmósferas absolutas.

10. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado en su realización por emplearse, en concepto de componente a), un producto de condensación de 2,4-diamino- o 2,4,6-triamino-1,3,5-triacina-formaldehído que presenta, como radical hidrófobo, un radical alquílico o alquénico de 6 a 22 átomos de carbono, un radical cicloalquílico de 5 ó 6 átomos de carbono o el anillo, un radical alquilfenílico de 1 a 12 átomos de carbono en la porción alquímica, un radical fenílico o un radical bencílico.

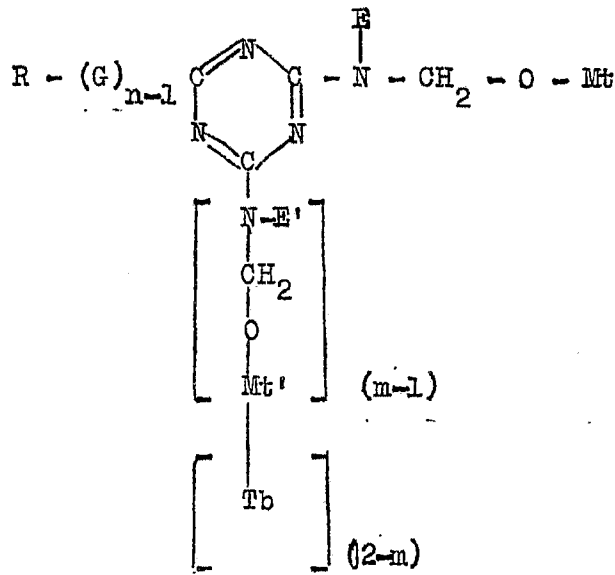
20. 4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque cuando se emplea en su realización selectivamente en concepto de componente a) un compuesto de la fórmula





5.

10.



en la que

15.

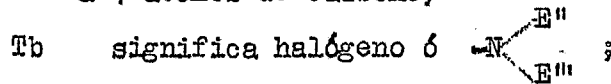
R significa alquilo o alqueno con 6 a 22 átomos de carbono, cicloalquilo con 5 ó 6 átomos de carbono en el anillo, alquilfenilo con 1 a 12 átomos de carbono en la porción alquímica, fenilo o bencilo.

20.

G significa oxígeno ó -N-A, (donde A es hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono);

n y m significan cada uno 1 ó 2,

Mt y Mt' significan cada uno hidrógeno o alquilo con 4 átomos de carbono;



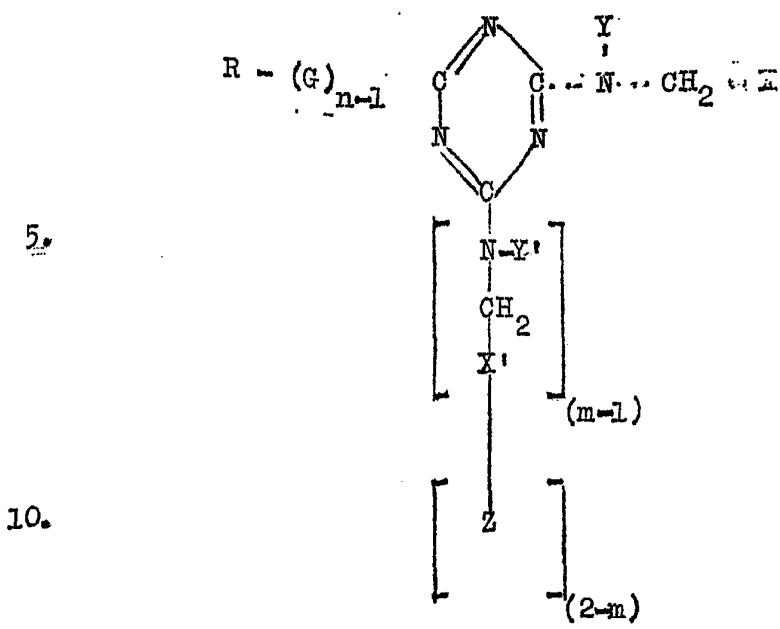
25.

E, E', E'' y E''' significan cada uno hidrógeno ó -CH₂-O-Q (donde Q es hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono);

y a lo menos un grupo N-metilólico está libre;

se forman los productos de condensación de la fórmula





en la que
 R, G, n y m tienen el mismo significado que se les ha
 asignado antes;

15. Z es halógeno ó N $\begin{array}{l} \text{Y}'' \\ \text{Y}''' \end{array}$;

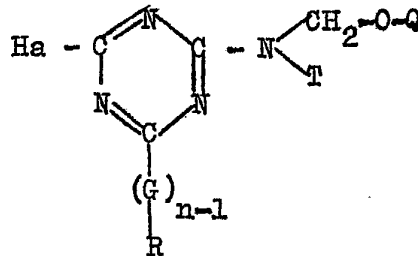
Y, Y', Y'' e Y''' significan cada uno hidrógeno,
 -CH₂-O-Q (donde Q es hidrógeno o alquilo con
 1 a 4 átomos de carbono) ó -CH₂-X'';

y

20. X, X' y X'' significan cada uno un radical mono- ó poli
 alquilonglicólico de peso molecular medio
 2000 a lo sumo y 2 a 4 átomos de carbono por
 unidad alquilénica, ligado por medio de un
 átomo de oxígeno.

25. 5. Procedimiento según la reivindicación 4,
 caracterizado porque cuando en una forma más selectiva
 de su realización se emplea en concepto de componente a),
 un compuesto de la fórmula





5.

en la que

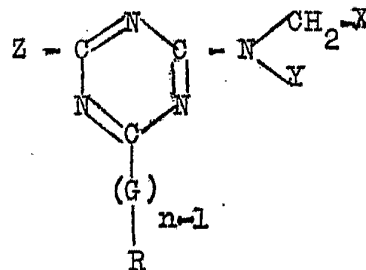
R, G, Q y n tienen el mismo significado que en la reivindicación 4;

10.

Ha significa halógeno ó $-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{T} \\ \diagdown \text{T}' \end{array}$;

T y T' significa cada uno hidrógeno ó $-\text{CH}_2\text{OQ}$; y a lo menos un grupo N-metilóico está libre, se forman los productos de condensación de la fórmula

15.



20.

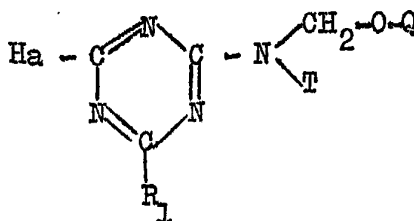
en la que

Z, X, Y, G, R y n tienen el mismo significado que en la reivindicación 4.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por emplearse preferentemente en concepto de componente a), un compuesto de la fórmula

25.





5. en la que

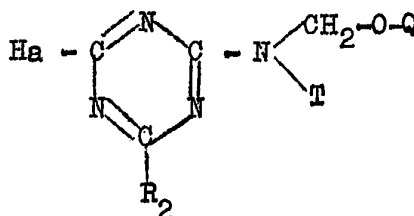
R_1 significa alquilo o alquenilo con 6 a 22 átomos de carbono o fenilo;

Ha, T y Q tienen el mismo significado que en la reivindicación 5; y

10. a lo menos un grupo N-metilólico está libre.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por emplearse también preferentemente en concepto de componente a), un compuesto de la fórmula

15.



en la que

R_2 significa alquilo con 10 a 18 átomos de carbono,

20. Ha, T y Q tienen el mismo significado que en la reivindicación 5 y

a lo menos un grupo N-metilólico está libre.

25. 8. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque en una forma más seleccionada de su realización se emplea en concepto de componente a), un compuesto de la fórmula



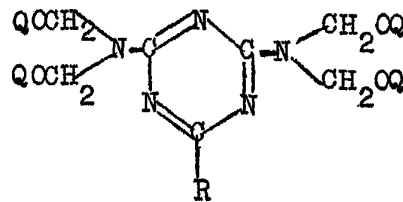
2



átomo de oxígeno.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque en una forma preferente de su realización se emplea, en concepto de componente a), un compuesto de la fórmula

5.



10.

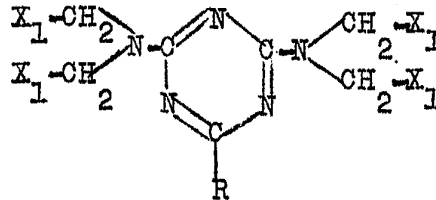
en la que

R y Q tienen el mismo significado que en la reivindicación 4 y

a lo menos uno de los símbolos Q es hidrógeno,

formándose los productos de condensación de la fórmula

15.



en la que

20.

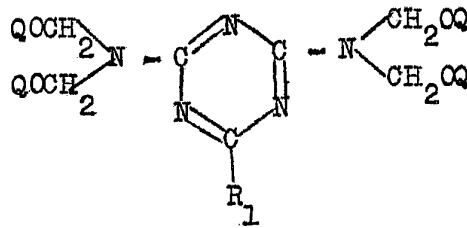
R tiene el mismo significado que en la reivindicación 4 y

X_1 tiene el mismo significado que en la reivindicación 8.

25.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por emplearse más preferentemente en concepto de componente a), un compuesto de la fórmula





5,

en la que

Q tiene el mismo significado que en la reivindicación 4,

R₁ tiene el mismo significado que en la reivindicación 6 y

10.

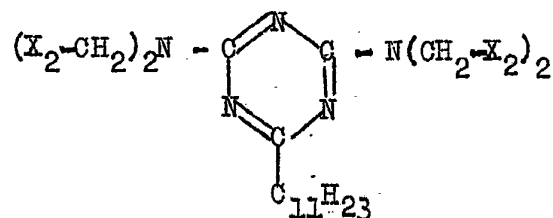
a lo menos uno de los símbolos Q es hidrógeno.

11. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por seleccionarse para su realización en concepto de componente b), un alquilenglicol de peso molecular medio 2000 a lo sumo y con 2 a 4 átomos de carbono por unidad alquilénica, de preferencia un polietilenglicol de peso molecular medio 105 a 1500, y especialmente de peso molecular medio 300.

15.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque en una forma especial de su realización, se hace reaccionar tetrametilol-lauroguanamina con un polietilenglicol de peso molecular medio 300, constituyéndose un producto de condensación de la fórmula

20.



25.

en la que

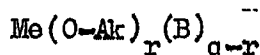




X₂ es un radical polietilenglicólico de peso molecular medio 300, ligado por un átomo de oxígeno.

5. 13. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por emplearse preferentemente en concepto de componente c), el óxido de estireno, el éter diglicídico, el óxido de propileno o el óxido de etileno.

10. 14. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en su realización preferente por hacerse reaccionar el componente a) con el componente c) en presencia de un alcoholato metálico de la fórmula



en la que

15. Me significa un metal de transición q-valente de los grupos IV, V ó VI del Sistema Periódico;

Ak significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halogenalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, fenilo, bencilo o cicloalquilo con 12 átomos de carbono a lo sumo en el anillo;

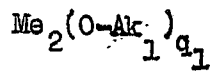
20. B significa halógeno o alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono;

r tiene el valor de 1 a q; y

q tiene el valor de 4, 5 ó 6.

25. 15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado en que más especialmente se hace reaccionar el componente a) con el componente c) en presencia de un alcoholato metálico de la fórmula





en la que

Me_2 significa niobio^V, tantalio^V ó tungsteno^{VI};

Ak_1 significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono;

5.

no; y

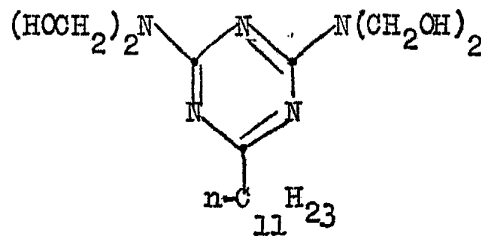
q_1 significa 5 ó 6.

10.

16. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en su realización por efectuarse la reacción del componente a) con el componente c) en presencia de hidróxido sódico o potásico o de un alcoholato sódico o potásico de un alcohol con 1 a 4 átomos de carbono.

15.

17. Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado porque, en una forma particular de su realización, se hace reaccionar un compuesto de la fórmula



con c) óxido de etileno en presencia de $\text{Ta}(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_5$.

20.

18. Procedimiento para la preparación de productos de condensación de carbamida-fomaldehído.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 44 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 27 MAR. 1973.

p.a.

JAIMÉ ISERN

p.a.

Firmado: JOSE L. MORA

