

CASE 1-8571/4



Int. Cl. C07F

413028

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).

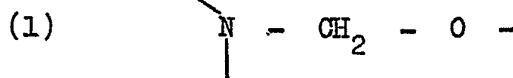
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento son productos de condensación
de carbamida-formaldehido, que presentan a lo menos un ra-
dical hidrófilo y a lo menos un radical hidrófobo, carac-
terizados en que a lo menos un radical hidrófobo está li-
gado sobre un puente de $\overset{A}{-N-}$ (donde A significa hidró-
geno o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono), y a lo me-
nos un radical hidrófilo que está ligado por medio de
un puente de éter N-metilólico, a un radical de urea
cíclico o acíclico.

10. Por puente N-metilólico debe entenderse en el caso
que se expone una agrupación de la fórmula

413028



donde el nitrógeno pertenece a un grupo amínico del radical de urea y el oxígeno está ligado al radical hidrófilo.

5.

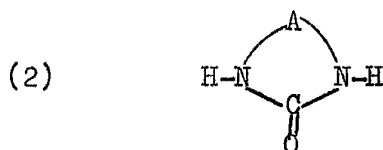
Eventualmente pueden también estar ligados a un átomo de nitrógeno dos radicales metilólicos.

10.

Los radicales de urea de los productos de condensación presentes se derivan en primer lugar de la propia urea. Al propio tiempo pueden sin embargo entrar también en consideración ureas cíclicas con 5 ó 6 miembros en el anillo.

Las ureas cíclicas corresponde, por ejemplo, a la fórmula

15.



20.

donde A significa un radical de alquileo con 2 ó 3 átomos de carbono en la cadena, substituido eventualmente con hidroxilo, alquilo inferior, alcoxilo inferior, hidroxialcoxilo inferior o alcoxialcoxilo inferior; un radical de N-alquilamino- o N-hidroxialquilamino-N,N-dimetileno inferior o un radical de 4,5-etilenurea.

25.

El alquilo, el hidroxialquilo, el alcoxilo y el hidroxialcoxilo inferiores contienen en general a lo sumo 4 átomos de carbono, por ejemplo metilo, etilo, isopropilo, n-butilo, hidroxietilo, metoxilo, etoxilo, n-propoxilo, tercibutoxilo, hidroxietoxilo o hidroxipropo-

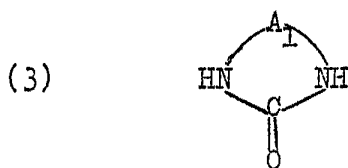
413028



xilo. El alcoxialcoxilo inferior contiene en ambos radicales de alcoxilo convenientemente a lo sumo 4 átomos de carbono en cada uno.

Estas ureas cíclicas pertenecen de preferencia a compuestos de la fórmula

5.

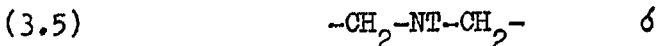


10.

donde A_1 representa un radical de la fórmula



15.



20.



donde

25.

D significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, hidroxialquilo con 2 a 4 átomos de carbono o alcoxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la parte de alcoxilo y 2 a 4 átomos de carbono en la parte de alquilo.

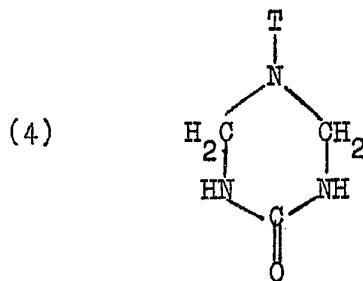
G y L significan hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, y



T significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o hidroxialquilo con 2 a 4 átomos de carbono.

Las ureas cíclicas sencillas son, por ejemplo, etilenurea, propilenurea o acetilendiurea, glicoxalurea, la 5. 4-metoxi-5,5-dimetilhexahidropirimidona-2 o la N-etiltriazona. Estas son ventajosas en la forma de sus compuestos metilólicos.

Las N-alquiltriazonas, que también pertenecen a las 10. ureas cíclicas, corresponden por ejemplo a la fórmula

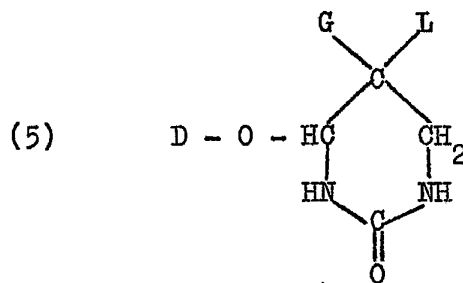


15.

donde T tiene la significación indicada. T representa de preferencia en la fórmula (3.5) y (4) etilo.

Las hexahidropirimidonas también aquí pertenecientes 20. corresponden ventajosamente a la fórmula

25.



413028



27

donde D, G y L tienen la significación indicada. Sin embargo, D, G y L en las fórmulas (3.4) y (5) corresponden de preferencia cada una a un radical de metilo.

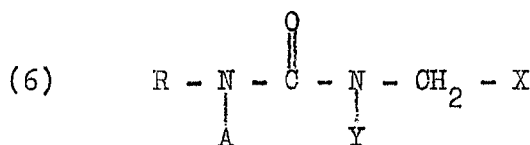
5. Entre las ureas cíclicas es en especial ventajosa la etilenurea.

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

10. El radical hidrófilo se deriva de mono- o poli-alquilenglicoles o también de alcanolaminas.

Los productos de condensación ventajosos contienen como radical hidrófobo un radical alquílico o alquénico 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 alquímica, un radical fenílico o un radical bencílico o también un radical acílico que corresponde a estos radicales particularmente un radical de alcanoil, alquenoil o benzoil, y como radical hidrófilo un radical mono- o poli-alquilenglicólico con un peso molecular medio de 2000 a lo sumo, en particular de 62 ó 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



413028

27



en la que

- R significa alquilo, alquenilo, alquilcarbonilo o alquenilcarbonilo 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 alquílica, fenilo, bencilo o benzilo;
5. A significa hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono;
10. Y significa hidrógeno, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Q}-$, donde Q es hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, o $-\text{CH}_2-\text{X}'$; y X y X', significan, cada uno, un radical mono- o poli-alquilenglicólico de peso molecular medio 2000 a lo sumo y 2 a 4 átomos de carbono por unidad alquilénica, ligado por medio de 1 átomo de oxígeno.
15. En el caso del radical hidrófobo o respectivamente R, se trata, por ejemplo, de un radical alquílico, como n-hexilo, n-decilo, n-dodecilo, n-hexadecilo, o-octadecilo o behenilo; de un radical alquilénico 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 ciclopentenilo o ciclohexilo, de un radical alquilfenílico, como 3,5-di-tercibutilfenilo, p-n-nonilfenilo o p-n-dodecilfenilo; fenilo o bencilo.
20. 25.

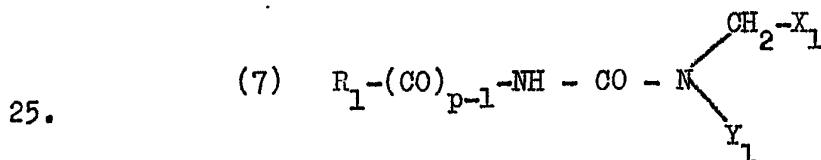
En el significado de A los radicales alquílicos son, por ejemplo, metilo, etilo, isopropilo, n-propilo o n-butilo.

El grupo $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Q}$ en la definición de 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 constituye de preferencia hidrógeno, metoximetilo o $\text{CH}_2\text{-X}'$.
5. El radical X se deriva de mono- o 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 especial metanol. Se prefieren sin embargo los productos no eterificados. Los radicales X se derivan, por ejemplo, del etilenglicol, el dietilenglicol, el polietilenglicol, el 1,3-propilenglicol, el 1,2-propilenglicol, el polipropilenglicol o el polietilenglicol.
- 10.
- 15.
- 20.

Una posición ventajosa reciben los productos de condensación de la fórmula



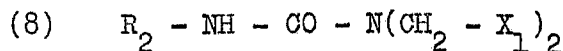
donde T es 1 ó 2; R_1 significa alquilo o fenilo con 6 a 22 átomos de carbono; Y_1 significa hidrógeno, $\text{-CH}_2\text{-O-Q}$ o $\text{-CH}_2\text{-X}_1$; y X_1 significa un radical polietilenglicólico

413028



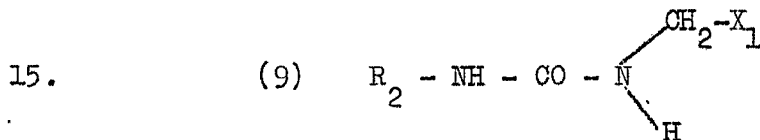
con un peso molecular medio de 105 a 1500, ligado por medio de un átomo de oxígeno y Q tiene la significación arriba indicada. T representa de preferencia l y Q representa en especial metilo.

5. Productos de condensación especialmente apropiados corresponden a la fórmula



en la que

10. X_1 tiene la significación indicada y R_2 significa alquilo con 10 a 18 átomos de carbono. Son asimismo de interés los productos de condensación de la fórmula



en la que

R_2 y X_1 tienen la significación indicada.

20. Los productos de condensación de carbamida-formaldehído conforme a esta invención se preparan haciendo reaccionar:

- 25. a) un producto de condensación de carbamida-formaldehído cíclico o acíclico, que contiene ligado en la forma indicada por lo menos un radical hidrófobo y que muestra por lo menos un grupo N-metilólico libre,
 - b) con una 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

413028 27

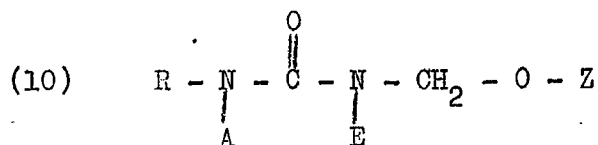


5. c) con un óxido de alquileo, en presencia de un alcoholato metálico de un metal de transición de los grupos IV, V o VI del sistema periódico y eventualmente de un hidróxido de metal alcalino o un alcoholato de metal alcalino, a temperatura de 10 a 160°C y con presión de 1 a 20 atmósferas.

En calidad de componente a) son ventajosos los productos de condensación de urea-formaldehído acíclicos.

10. Son aquí de interés especial en calidad de componente a), los productos de condensación de urea-formaldehído que en calidad de radical hidrófobo según la definición muestran un radical de alquilo o de alquenilo con 6 a 22 átomos de carbono, un radical de cicloalquilo con 5 ó 6 átomos de carbono en el anillo, un radical de alquilfenilo con 1 a 12 átomos de carbono en la porción alquílica,
15. un radical de fenilo o un radical de bencilo o también un radical acílico que corresponde a estos radicales.

20. Los productos de condensación de carbamida-formaldehído de la fórmula (6) se obtienen al utilizar un compuesto de la fórmula

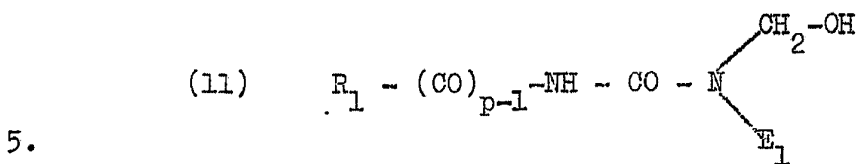


25. como componente a), donde R y A tienen la significación indicada, E significa hidrógeno o $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Z}'$ y Z y Z' significan, cada uno, hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y un grupo N-metilólico, a lo menos, está libre.

413028



Los productos de condensación de la fórmula (7) se preparan a partir de compuestos de la fórmula

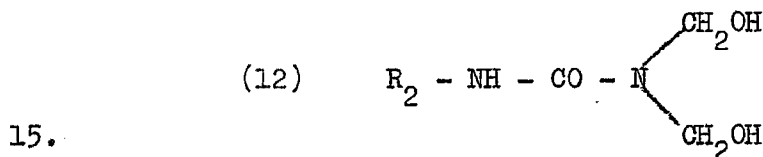


en la que

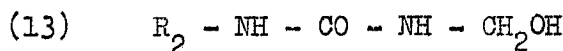
E_1 significa hidrógeno o $-CH_2-OH$ y

R_1 , Q y p tienen la significación indicada.

10. Para la preparación de productos de condensación de la fórmula (8) o bien (9) se utiliza como componente a) un compuesto de la fórmula



o bien de la fórmula



en las que

20. R_2 tiene la significación indicada.

El componente a) se hace reaccionar solo con b) un polialquilenglicol o c) un óxido de alquileo.

25. 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 poliotilenglicoles de peso molecular medio 105 a 1500 o, sobre todo, de 300 aproximadamente.



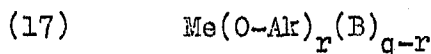
En calidad de polialquilenglicoles pueden entrar en consideración, por ejemplo, el polibutilenglicol, o, en especial, el polipropilenglicol y, sobre todo, el polietilenglicol.

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

10. Terminada la reacción resulta conveniente neutralizar con una base el producto de ella. Para este fin entran en consideración sobre todo las alcanolaminas, como la monoalcanolamina, la dialcanolamina o en especial la trietanolamina.

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

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



413028



en la que

- 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) o de preferencia alquilo con 1 a 4 átomos de carbono (eventualmente substituído por halógeno);
- B significa halógeno (por ejemplo bromo o de preferencia cloro), o alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono;
- r significa de 1 a q; y
- q significa 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 ó 6 del sistema periódico según Lange's Handbook of Chemistry, décima edición, 1967, páginas 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 wolframio. En el caso del radical -O-Ak se trata preferentemente de un radical de un alcohol (como, por ejemplo, metanol, etanol, beta-cloroetanol, isopropanol, n-propanol, n-butanol, butanol secundario o butanol terciario) o asimismo de fenol, alcohol bencílico o un cicloalcohol provisto de conveniencia de 5 a 12 átomos de carbono, como el ciclododecanol. En el concepto de alcoxilo, B es normalmente distinto de

413028

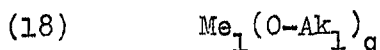
27 MAR



Ak y puede ser, por ejemplo, metoxilo, etoxilo, propoxilo o, de preferencia, butoxilo terciario.

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

5.



en la que

Me₁ significa niobo^V, tantalio^V, wolframio^{VI}, molibdeno^{VI} o hafnio^{IV};

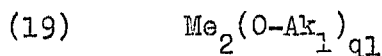
10.

Ak₁ significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono; y

n significa 4, 5 ó 6, según la valencia del metal.

Alcoholatos metálicos sumamente apropiados corresponden a la fórmula

15.



en la que

Me₂ significa niobio^V, tantalio^V o wolframio^{VI};

q₁ significa 5 ó 6; y

Ak₁ tiene el mismo significado que se le ha asignado antes.

20.

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 con 1 a 4 átomos de carbono. Como representantes de tales catalizadores pueden entrar en consideración, 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 tran-

25.



sición.

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

5. 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.
10. Siempre que se empleen juntos ambos tipos de catalizadores, la relación ponderal de alcoholato de metal de transición a hidróxido o alcoholato alcalino es normalmente de 9:1 a 1:9, preferentemente de 4:1 a 1:4 o, sobre todo, de 7:3 a 3:7.
15. Representantes típicos de los alcoholatos de metal de transición son, por ejemplo:
- | | |
|------------|--------------------------------|
| (20.1) | $Ta(OCH_3)_5$ |
| (20.2) | $Ta(OC_2H_5)_5$ |
| (20.3) | $Ta(O-CH(CH_3)_2)_5$ |
| 20. (20.4) | $Ta(OC(CH_3)_3)_5$ |
| (20.5) | $Ta(O-\text{C}_6\text{H}_5)_5$ |
| (20.6) | $Nb(OCH_3)_5$ |
| (20.7) | $Nb(OC_2H_5)_5$ |
| (20.8) | $Nb(O-CH(CH_3)_2)_5$ |
| 25. (20.9) | $Nb(OC(CH_3)_3)_5$ |
| (20.10) | $Nb(O-\text{C}_6\text{H}_5)_5$ |
| (20.11) | $W(OCH_3)_6$ |
| (20.12) | $W(OC(CH_3)_3)_6$ |
| (20.13) | $Hf(O-CH(CH_3)_2)_4$ |



- (20.14) $\text{Hf}(\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3)_4$
- (20.15) $\text{Mo}(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_6$
- (20.16) $\text{Mo}(\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3)_6$
- (20.17) $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
- 5. (20.18) $\text{Ti}(\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3)_4$
- (20.19) $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
- (20.20) $\text{Zr}(\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3)_4$
- (20.21) $\text{Ta}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_4$
- (20.22) $\text{Nb}(\text{OCH}_3)_4\text{Cl}$
- 10. (20.23) $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$
- (20.24) $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_4$
- (20.25) $\text{Ta}(\text{OCH}_3)(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_4$
- (20.26) $\text{Zr}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$

15. Representantes típicos de los hidróxidos y alcoholatos de metal alcalino son, por ejemplo:

- (21.1) LiOH
- (21.2) NaOH
- (21.3) KOH
- 20. (21.4) LiOCH_3
- (21.5) NaOCH_3
- (21.6) NaOC_2H_5
- (21.7) $\text{NaOC}(\text{CH}_3)_3$
- (21.8) KOCH_3
- (21.9) KOC_2H_5
- 25. (21.10) $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$.

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 at-

413028



973

mosférica o con sobrepresión. Preferentemente la presión es de 1 a 15 atmósferas, o en particular, de 1 a 11 atmósferas. Normalmente se actúa con la llamada presión autógena, es decir, con la presión creada por la propia mezcla a la temperatura dada.

5.

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

10.

En ocasiones puede ser oportuno realizar la alcoxilación en presencia de un segundo alcóxido que no participe 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.

15.

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 alquileo a un compuesto de urea N-metilolado. Como se sabe, los compuestos N-metilólicos son inestables ya en medio débilmente ácido y en medio fuertemente alcalino forman policondensados o desprenden formaldehído y agua.

20.

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 no son ya estables, es decir, se produce una desintegración de los grupos me-

25.

413028



5. tilólicos, Gracias al sistema catalizador (alcoholatos metálicos solos o junto con hidróxidos o alcoholatos de metales alcalinos) utilizados según la invención 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.

10. 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.

15. Los productos de condensación de carbamida-formaldehído conformes a este invento son tensiuros reactivos y pueden utilizarse en todos los casos en que resulta oportuno 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 de 1 o inferiores a 5 aproximadamente), en forma de resinas hidrófobas insolubles.

20. En virtud de sus grupos de metilol, los productos de este invento son reactivos y pueden, según las substitución, utilizarse para diversos fines. En particular son aptos en el papel de los llamados 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. Por 25. otra parte, se distinguen por buen poder espumante y limpiador y sirven de detergentes, aditivos para los deter-

13028

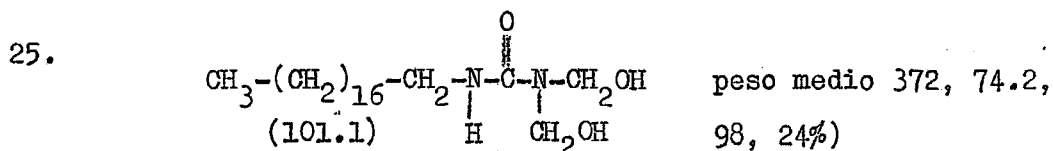


gentes, emulgentes, dispersantes, aditivos para los hidrofobantes, suavizadores del tacto y del filantes y asimismo de carriers.

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

Ejemplo 1

- a) 295 g de isocianato octadecílico se introducen en forma conocida en 500 cc de tolueno y a continuación se hace pasar lentamente gas de amoniaco, es decir hasta que un papel indicador muestra claramente una reacción alcalina (pH = 10), con lo que simultáneamente se separa por precipitación el producto intermedio deseado (= después de 2 horas aproximadamente).
- 10. 62,5 g (0,2 moles) de esta urea octadecílica se funden a 110°C en un matraz de fondo redondo y a continuación se trata bajo agitación con 6 g de trietanolamina (pH 8-10). En esta mezcla se introducen en tres porciones, 10 g (0,3 moles) de paraformaldehído
- 15. cada vez, con lo que después de 4 horas se obtienen 98 g de un producto de reacción que huele a formaldehído, que corresponde predominantemente a las siguientes fórmulas:

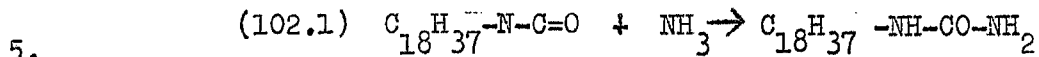


413028

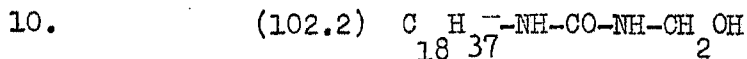


Ejemplo 2

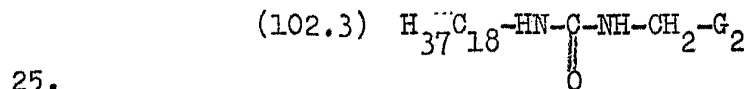
Se prepara en forma conocida urea octadecílica a partir de isocianato octadecílico según el ejemplo 1 mediante adición de amoníaco.



Mediante calentamiento de este producto con paraformaldehído en presencia de trietanolamina se obtiene metilenurea octadecílica.



Un mol de este producto se condensa en vacío a 90-100°C durante 2 horas con 1 mol de polietilenglicol de peso molecular medio 1000 en presencia de 0,15 moles de ácido acético glacial, con lo que se destila un poco de ácido acético diluido y formaldehído, Se neutraliza el resto de ácido acético glacial con trietanolamina y se obtiene un tensiuro líquido que al enfriar solidifica en forma de pomada, que se disuelve fácilmente en agua para constituir una solución espumante. Si esta se acidula, precipita rápidamente al calentar, lentamente a temperatura ambiente a modo de una resina hidrófoba. Este tensiuro corresponde principalmente a la fórmula



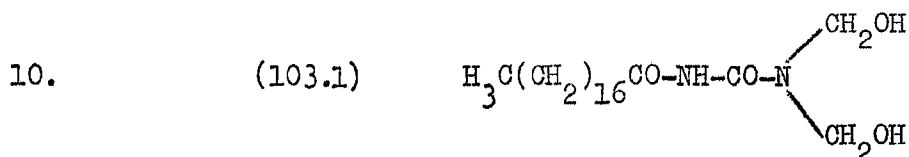
en la que G₂ representa un radical polietilenglicólico de peso molecular medio 1000 ligado a un átomo de oxígeno.

413028



Ejemplo 3

5. a) 65,2 g (0,2 moles) de urea estearoílica se tratan con 45 g (1,5 moles) de paraformaldehído y 10 g de trietanolamina (pH- 8-9). El paraformaldehído se adiciona en forma de porciones, con lo que la reacción finaliza después de 4½ horas. El rendimiento es de 87 g de un compuesto de la fórmula



La medición de formaldehído de los resultados siguientes:

15.

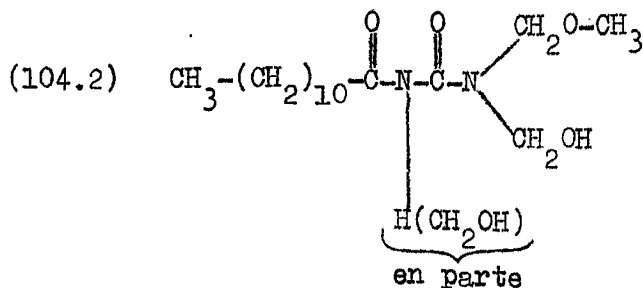
CH ₂ O total	= 17%
CH ₂ O libre	= 4%
CH ₂ O combinado	= 13%, CH ₂ O teoría, calculado, 15,5%.

20. El rendimiento en dimetilolurea estearoílica es según ello de 84%.

25. b) 7,7 g (0,02 moles) de este producto intermedio de la fórmula (103.1) se funden con 8,8 g (0,2 moles) de óxido de etileno y 100 mg de Ta(OH₂H₅) y se sacude durante 16 horas en un baño de aceite termostatzado a 80°C, con lo que se obtienen 15 g de un producto céreo. Esto corresponde a un rendimiento de 91%, calculado sobre un valor teórico de 16,5 g. Este preparado da al lavar lana un grado de lancura muy bueno y la clarificación del baño de lavado es muy bu-

413028

27



5.

10.

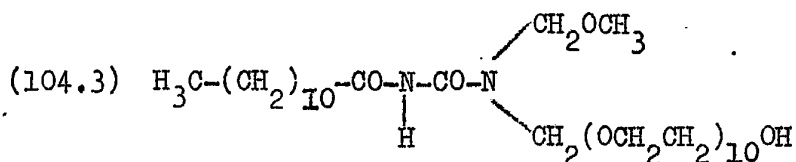
15.

20.

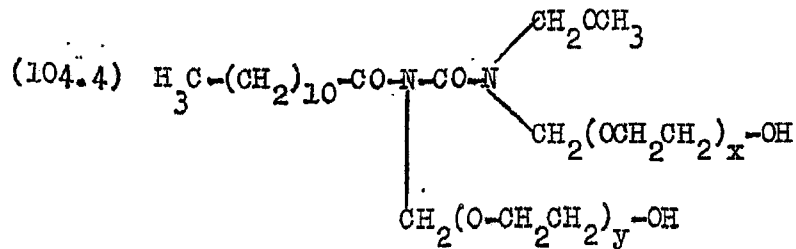
b) 6,4 g (0,02 moles) de este producto intermedio se funden con 8,8 g (0,2 moles) de óxido de etileno y 100 mg de $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ y se sacude durante 20 horas en un baño de aceite termostatzado a 80°C, con lo que se obtiene 13 g de un producto céreo. Esto corresponde a un rendimiento de 85,5%, calculado sobre un rendimiento teórico de 15,2 g. Una solución acuosa de 2 g por litro es clara opalescente y tiene un volumen de espuma de 245 cm así como una facultad de reticulación de 8,3 segundos. El grado de blancura de la lana lavada con este preparado es muy buena y la clarificación del baño de lavado es asimismo completa después de 24 horas.

El producto corresponde principalmente a la fórmula

25.



y en parte a la fórmula



$$x + y = 10$$

5.

Ejemplo 5

Se impregna un tejido de algodón con una solución que contiene en un litro, 50 g del tensiuro reactivo según el ejemplo 1 así como 1 25 g de fosfato monoamónico, se seca y se calienta durante 5 minutos a 150°C, con lo que se obtiene un efecto hidrofobante, que después del tratamiento con solución jabonosa a 60°C todavía se aumenta. La acción repelente al agua muestra también la estabilidad frente al tricloroetileno y el tejido no muestra, ensayado con n-hexano, ningún anillo de disolvente.

10.

15.

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas nº 4532/72 del 28 de Marzo de 1972 nº 18728/72 del 22 de Diciembre de 1972 y nº 2750/73 del 26 de Febrero de 1973.

20.

25.

1. Procedimiento para la preparación de productos de condensación de carbamida-formaldehído, que presentan a lo menos un radical hidrófobo y un radical hidrófilo, de los que a lo menos un radical hidrófobo está ligado por medio de un puente $\overset{\text{A}}{\text{N}}$ (donde A significa

413028 2

413028

- 25 -



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 de urea cíclico o acíclico, caracterizado por hacerse reaccionar:

5. a) un producto de condensación de urea-formaldehído cíclico o acíclico, que contiene a lo menos un radical hidrófilo ligado de la manera ya indicada y que presenta a lo menos un grupo N-metilólico libre, con
- 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,
- 10.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque, en una variante de su realización la reacción de condensación se verifica entre el componente a) y

15.

- 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 compresión de 1 a 20 atmósferas.
- 20.

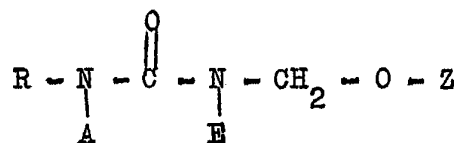
3. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplearse, selectivamente en su realización en concepto de componente a), un producto de condensación de urea-formaldehído, que presenta, como radical hidrófilo, un radical alquílico o alquénílico con 6 a 22 átomos de carbono, un radical cicloalquílico de 5 ó 6 átomos de carbono en el anillo, un radical alquilfenílico de 1 a 12 átomos de carbono en la porción alquímica,
- 25.





un radical fenílico, un radical bencílico o un radical acílico que corresponde a estos radicales.

4. Procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizado en que particularmente, cuando en su realización se emplea en concepto de componente a) un condensado urea-formaldehído de la fórmula
- 5.



10. en la que

R significa alquilo, alquenoilo, alquilcarbonilo o alquenilcarbonilo 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 alquílica, fenilo, bencilo o benzoilo;

15.

A significa hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono;

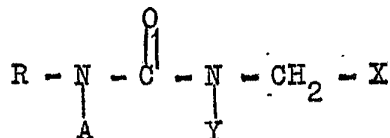
E significa hidrógeno o $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Z}'$ y

20.

Z y Z' significan, cada uno, hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

y a lo menos un grupo N-metilólico está libre, se forman productos de condensación de carbamidaformaldehído de la fórmula

25.



donde R y A tienen la significación antes indicada,

Y significa hidrógeno, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Q}$, donde Q es



413028

- 27 -

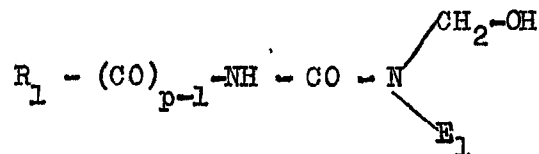
413028



hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, o $-\text{CH}_2-\text{X}'$; y

5. X y X' significan, cada uno, un radical mono- o poli-alquilenglicólico con un peso molecular medio de 2000 a lo sumo y 2 a 4 átomos de carbono por unidad alquilénica, ligado sobre un átomo de oxígeno.

10. 5. Procedimiento, según la reivindicación 4, caracterizado en que más particularmente cuando en su realización se emplea, en concepto de componente a), un compuesto de la fórmula



15. en la que

E_1 significa hidrógeno o $-\text{CH}_2\text{O}$, donde O es hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, o $-\text{CH}_2-\text{X}'_1$, y

20. X'_1 significa un radical polietilenglicólico con un peso molecular medio de 105 a 1500, ligado sobre un átomo de oxígeno,

p es 1 ó 2,

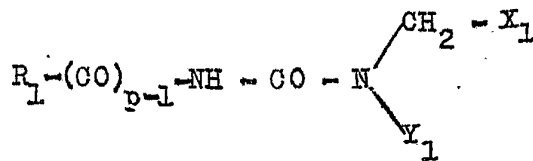
R_1 significa alquilo o alqueno con 6 a 22 átomos de carbono o fenilo,

25. se forman productos de condensación carbamida-formaldehído de la fórmula



413028

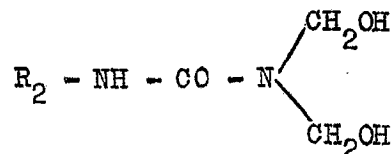
413028



en la que

5. Y_1 significa hidrógeno, $-CH_2CO$,
y los sustituyentes R, Q, p y X_1 tienen la significación
antes indicada.

10. 6. Procedimiento, según la reivindicación 5,
caracterizado en que especialmente cuando en su realización
se emplea, en concepto de componente a), un compuesto de la
fórmula



15. en la que

R_2 significa alquilo con 10 a 18 átomos de car-
bono,
se forman productos de condensación carbamida-formaldehído
de la fórmula

20. $R_2 - NH - CO - N(CH_2 - X_1)_2$

en la que

R_2 tiene la significación indicada,

y

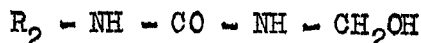
X_1 tiene la significación indicada en la rei-
vindicación 5,

25. 7. Procedimiento, según la reivindicación 5,
caracterizado en que también especialmente cuando en su rea-
lización se emplea en concepto de componente a), un compues-

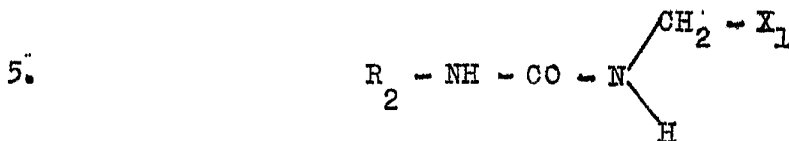




to de la fórmula



se forman productos de condensación de la fórmula



en cuyas fórmulas

R_2 y X_1 tienen la significación indicada en la reivindicación 6.

10.

8. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse selectivamente, 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 con un peso molecular medio de 105 a 1500, y más especialmente de peso molecular medio de 300.

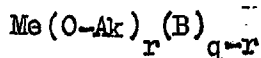
15.

9. Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado por emplearse selectivamente en concepto de componente c) el óxido de estireno el éter diglicídilico, el óxido de propileno o el óxido de etileno.

20.

10. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por producirse selectivamente la reacción con el componente c), en presencia de un alcoholato metálico de la fórmula

25.



en la que

Me significa un metal de transición q-valente de los grupos IV, V o VI del sistema periódico

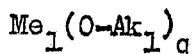




dico;

- 5. 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;
- B significa halógeno o alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono,
- r tiene el valor de 1 a q; y
- q significa, 4, 5 ó 6.

10. 11. Procedimiento, según la reivindicación 10, caracterizado en que particularmente se verifica la reacción, con el componente c) en presencia de un alcoholato metálico de la fórmula



15. en la que

- Me₁ significa niobio^V, tantalio^V o wolframio^{VI},
- Ak₁ significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono; y
- q significa 5 ó 6.

20. 12. Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado en que de una forma preferente la reacción con el componente c) se verifica en presencia adicionalmente de hidróxido sódico o potásico o de un alcoholato sódico o potásico de un alcohol con 1 a 4 átomos de carbono.

25. 13. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque en calidad de componente a) se selecciona para su realización un compuesto de la fórmula

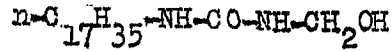


413028

27 MAR



413028



14. Procedimiento para la preparación de productos de condensación de carbamida-formaldehído.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 31 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 27 Marzo 1973

P. a. P. a. JAIME IBERN

Firmado: JOSE L. MORA

Vertical column of small, illegible characters or marks.

