

22



419839

PATENTE DE INVENCION

Ref. 2949.

Int. Cl.:	C07C
-----------	------

F. R. 24-9-75

419839

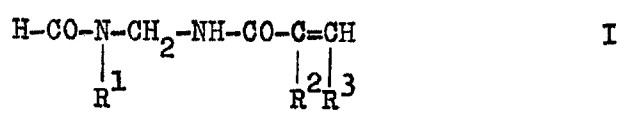
*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DERIVADOS DE METILENDIA-  
MINA SUSTITUIDOS.

*Solicitante:* CASELLA FARBERWERKE MAINKUR AKTIENGESELLSCHAFT,  
entidad alemana, residente en 6000 Frankfurt (Main)-  
Fechenheim, República Federal Alemana.

La invención se refiere a un procedimiento pa-  
ra preparar nuevos derivados de metilendiamina susti-  
tuidos de fórmula general I





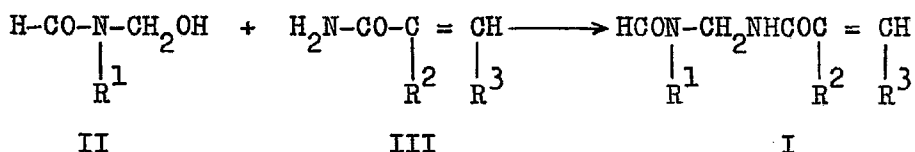
-2-  
419839

en la que R<sup>1</sup> significa hidrógeno ó un resto alquilo con 1 hasta 5 átomos-C, R<sup>2</sup> significa hidrógeno ó el resto metilo, R<sup>3</sup> significa hidrógeno ó el resto metilo.

5 Los restos alquilo, representados por R<sup>1</sup>, pueden ser de cadena recta ó ramificada.

Según la presente invención, se obtienen los compuestos de fórmula general I, por reacción de una formamida sustituida de fórmula general II con una amida de fórmula general III, bajo disociación de agua:

10 1.-



15 La reacción se realiza, según la actividad de reacción de los compuestos de partida, a temperatura normal (20°C) ó temperatura elevada; las temperaturas de 40°C hasta 120°C son suficientes normalmente. La reacción se puede realizar sin disolvente. Sin embargo, los componentes de partida se diluyen  
20 generalmente en un disolvente adecuado. Disolventes adecuados son por ejemplo:

hidrocarburos halogenados, tales como cloruro de metileno, cloroformo, cloruro de etileno, tricloroetileno, hidrocarburos tales como benceno, tolueno, xileno, éteres tales como tetrahidrofurano y dioxano, dimetilformamida, alcoholes tales como  
25 terc-butanol. La adición de un catalizador ácido favorece, en caso normal, la reacción. Como catalizadores ácidos adecuados entran en consideración ácidos protónicos ó ácidos de Lewis, por ejemplo ácidos inorgánicos, por ejemplo ácido clorhídrico,  
30 ácido sulfúrico, ácido fosfórico ó nítrico, ácidos carboxíli-

419839



-3-

5       cos orgánicos tales como por ejemplo ácido fórmico, ácido acé-  
tico, ácido tricloroacético, ácidos sulfónicos tales como por  
ejemplo ácido p-toluenosulfónico, además nitrato de zinc, clo-  
ruro de zinc, trifluoruro de boro, eterato de trifluoruro de  
10       boro, cloruro de amonio y nitrato de amonio. Referido a una -  
transformación monomolar, se añaden 0,1 hasta 5 g. del catali-  
zador ácido. Además es conveniente añadir un inhibidor de po-  
limerización tal como por ejemplo fenotiacina, hidroquinona,  
15       pirocatequina, resorcina, éter monometílico de hidroquinona  
en cantidades de aproximadamente 0,1 hasta 2 g. (así mismo re-  
ferido a 1 mol), con el fin de evitar con seguridad una reac-  
ción en el enlace doble. Según la temperatura de reacción se  
agita la masa de reacción de 1 hasta 15 horas, pudiendo elimi-  
nar por destilación el agua de reacción que se produce, en va-  
20       cío (al trabajar sin disolvente) ó azeotrópicamente (al traba-  
jar con disolvente). Una eliminación por destilación del agua  
de reacción que se produce no es imprescindiblemente neces-  
aria, pero ha demostrado ser conveniente eliminar el agua de -  
reacción azeotrópicamente por destilación. En este modo de tra-  
25       bajo se emplean disolventes, que no son miscibles con agua ó  
solo reducidamente miscibles con agua, tales como hidrocarburo-  
ros, por ejemplo benceno, hidrocarburos clorados, por ejemplo  
tricloroetileno, etc.

Si la reacción se realiza sin disolvente, es decir, en  
25       fusión, entonces se puede emplear el producto obtenido en la  
mayoría de los casos directamente ó después de diluirlo con a-  
gua para la elaboración ulterior a soluciones estables de 1 -  
70 % en peso, preferentemente 20 - 50 % en peso.

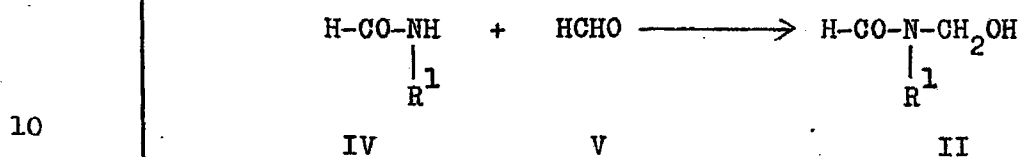
Al emplear un disolvente, el producto final se presen-  
30       ta con frecuencia directamente en forma cristalina. Igualmen-



te el producto bruto aislado se puede elaborar ulteriormente con frecuencia sin recristalización.

Las formamidas sustituidas de fórmula general II se pueden obtener fácilmente a partir de una formamida de fórmula general IV y formaldehído de fórmula V según la siguiente ecuación de reacción:

2.-



El formaldehído se puede emplear también en la reacción 2, por ejemplo, en forma de paraformaldehído, trioxano 5 también formaldehído acuoso.

La reacción 2 se realiza a temperatura elevada, de 50 - 150°C, en una relación molar 1 : 1. Se agita hasta que se haya producido una solución ó fusión homogénea. La reacción también se puede realizar en un disolvente, entrando como disolventes en consideración los disolventes indicados en la reacción 1. Sin embargo, como disolvente también se puede emplear un exceso de formamida sustituida de la fórmula general IV, en caso de que esta formamida esté fundida a la temperatura de reacción. El pH de la solución ó de la fusión debe encontrarse entre 5 y 9.

Los catalizadores básicos, tales como por ejemplo trietilamina, morfolina, piperidina, pirrolidina, hacen que la reacción 2 se desarrolle con mas rapidez. Los catalizadores básicos se emplean en cantidades de hasta un 5 % en peso, referido a la cantidad total de participantes en la reacción.

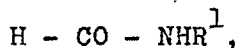
No es necesario que en la reacción 2 se aislen los pro

419839



-5-

ductos finales de fórmula general II. Estos, después de añadir el compuesto de fórmula general III y eventualmente un disolvente, catalizador e inhibidor de polimerización, se pueden -  
ulteriormente seguir reaccionando inmediatamente según la reac-  
ción 1. Como disolvente en la reacción 1 se puede emplear, en  
caso dado, también la formamida de fórmula general



que se ha transformado con formaldehído según la ecuación de  
reacción 2.

Formamidas adecuadas de fórmula general IV para la  
obtención de los compuestos de fórmula general II y, por lo -  
tanto, finalmente para la obtención de los compuestos de la -  
invención de fórmula general I son por ejemplo:

formamida

N-metil-formamida

N-etil-formamida

N-propil-formamida

N-isopropil-formamida

N-butil-formamida

N-isobutil-formamida

N-amil-formamida

Amidas adecuadas de fórmula general III son espe-  
cialmente: acrilamida, metacrilamida, crotonamida, tigli<sup>n</sup>ami  
da, angelica-amida.

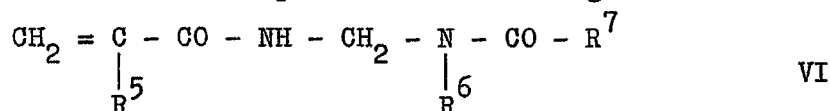
Los compuestos de la invención ó sus soluciones acu-  
sas al 1 hasta 70 % en peso se pueden emplear para la obten-  
ción de homo- y copolímeros. Para la obtención de copolímeros  
se pueden agregar por ejemplo, acrilnitrilo y ésteres del áci-  
do acrílico, así como ácido acrílico y metacrílico. La polime-  
rización se realiza de manera en sí conocida a temperaturas -



hasta 80°C. Los polímeros lineales sin reticular obtenidos son estables a valores pH de 2 hasta 9 y se pueden reticular consigo mismo a temperaturas inferiores a 100°C.

5 Para la obtención de polímeros no es desventajosa la existencia de los compuestos de fórmula general II. Al realizar la reacción 1, la relación molar entre los compuestos puede ser, por lo tanto, II : III de 1 : 1 hasta 1 : 0,5.

10 Ya es conocido que las dispersiones acuosas, térmicamente autoreticulares, de copolímeros se pueden obtener por polimerización de compuestos de fórmula general



15 con otros compuestos copolimerizables olefinicamente insaturados. En la fórmula VI significaba aquí R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> hidrógeno ó metilo y R<sup>7</sup> un resto hidrocarburo con 10 hasta 20 átomos de carbono (patente USA 2.966.481) ó R<sup>5</sup> significa hidrógeno, cloro ó metilo y R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> un resto alquilo saturado con 1 hasta 8 átomos de carbono, un resto arilo, un resto cicloalquilo ó un  
20 resto aralquilo, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> pueden formar también conjuntamente, partes de un anillo heterocíclico (DAS 1217070). Los compuestos de la invención poseen, en comparación con estos reticuladores conocidos, sorprendentes ventajas considerables. Con ellos se pueden obtener, por ejemplo, copolímeros con elevados  
25 porcentajes de ácido acrílico y/ó metacrílico libre, sin que a las temperaturas de polimerización, con valores pH hasta 2,0, se produzca una reticulación.

30 Los copolímeros con elevados porcentajes de ácido acrílico y/ó metacrílico pueden ser soluciones completamente claras que se pueden diluir arbitrariamente con agua y que ofre-

419839



-7-

cen ventajas, con respecto a la técnica de aplicación, gracias a su solubilidad en agua.

5 Otra ventaja inesperada de los compuestos de la invención es que los copolímeros obtenidos con ellas, reticulan rápidamente por debajo de 100°C, pero son mas estables al almacenamiento que los polímeros con los reticuladores hasta ahora conocidos.

10 Los polímeros obtenidos empleando los compuestos de la invención proporcionan, después de la reticulación, unas películas con una estabilidad extraordinariamente buena contra disolventes, por ejemplo, contra dimetilformamida, tri- ó per-cloroetileno.

EJEMPLO 1.

15 450 g. de formamida y 300 g. de paraformaldehído (en cada caso 10 moles) se agitan durante una hora a 110°C. Se forma una fusión clara de N-metilolformamida. Se enfría a 40°C y se añaden, bajo agitación, 2 litros de ciclohexano, 30 g. de monometiléter de hidroquinona, 710 g. de acrilamida y 75 cc. de ácido clorhídrico concentrado. Después se elimina por destilación azeotrópica el agua de reacción y el residuo se trasiega, aún caliente, a un embudo separador y se separa la capa inferior; esta se compone de N-formil-N'-acriloil-metilen-  
20 diamina.

25 Rendimiento: 1.250 g. = 97 % de la teoría, prácticamente libre de metilen-bisacrilamida. La sustancia cristaliza después de reposar un cierto tiempo.

Punto de fusión: 128°C (descomposición).

30 Si en el ejemplo de arriba se sustituye el ciclohexano por la misma cantidad de benceno y, por lo demás, se procede como descrito, entonces se obtiene un resultado igual de -



bueno.

En vez de ácido clorhídrico se puede emplear también ácido fosfórico, ácido p-toluenosulfónico, eterato de trifluoruro de boro, ácido sulfúrico, ácido trifluoracético, ácido tricloracético, ó similares.

EJEMPLO 2.

135 g. de formamida (3 moles) y 90 g. de paraformaldehído se agitan durante una hora a 110°C y se enfrían a 40°C. Se forma una fusión clara de N-metilolformamida. Agitando se agregan entonces 700 cc. de benceno, 5 g. de fenotiacina, 213 g. de acrilamida y 20 cc. de ácido clorhídrico concentrado y el agua de reacción se retira azeotrópicamente por destilación y bajo agitación. Después de enfriar a 20°C se agregan 380 cc. de agua y se separa la capa acuosa. Se obtiene una solución acuosa al 50 %, estable a temperatura ambiente, de N-formil-N'-acriloil-metilendiamina que no contiene ninguna metilenbisacrilamida y que se puede seguir utilizando directamente. En vez de los 380 cc. indicados de agua se puede aumentar ó reducir esta cantidad, de modo que se obtienen soluciones acuosas estables de N-formil-N'-acriloilmetilendiamina con un contenido del 1-70 %. Si en el ejemplo arriba citado se emplean, en vez de formamida, las siguientes formamidas N-sustituídas y, en lugar de amida de ácido acrílico, las siguientes amidas ácidas no saturadas, entonces se obtienen, de manera análoga, soluciones acuosas de metilendiaminas correspondientemente sustituídas:

Formamida	Amidas de ácidos	Metilendiamina sustituída
N-sustituída	no saturadas	
Formamida	amida del ácido	N-crotonoil-N'-formil-metil-
	crotonico	endiamina



	Formamida <u>N-sustituida.</u>	Amidas de ácidos <u>no saturadas.</u>	Metilendiamina sustituida.
	Formamida	metacrilamida	N-metacriloil-N'-formil- metilendiamina
5	N-etil-forma- mida	acrilamida	N-acriloil-N'-formil-N'- etil-metilendiamina
	N-propil-fo <u>r</u> mamida	acrilamida	N-acriloil-N'-formil-N'- propil-metilendiamina
10	N-butyl-fo <u>r</u> mamida	acrilamida	N-acriloil-N'-formil-N'- butil-metilendiamina
	N-metil-forma <u>m</u> mida	metacrilamida	N-metacriloil-N'-formil-N'- metilmetilendiamina
15	N-etil-forma <u>m</u> mida	metacrilamida	N-metacriloil-N'-formil-N'- etilmetilendiamina
	N-propil-fo <u>r</u> mamida	metacrilamida	N-metacriloil-N'-formil-N'- propilmetilendiamina
20	N-butyl-forma <u>m</u> mida	metacrilamida	N-metacriloil-N'-formil-N'- butilmetilendiamina
	N-metil-forma <u>m</u> mida	amida del ácido crotonico	N-crotonoil-N'-formil-N'- metilmetilendiamina
25	N-etil-forma <u>m</u> mida	amida del ácido crotonico	N-crotonoil-N'-formil-N'- etilmetilendiamina
	N-propil-fo <u>r</u> mamida	amida del ácido crotonico	N-crotonoil-N'-formil-N'- propil-metilendiamina
30			



Formamida	Amidas de ácidos	Metilendiamina sustituida
<u>N-sustituida</u>	<u>no saturadas</u>	
N-butyl-formamida	amida del ácido crotónico	N-crotonoil-N'-formil-N'-butyl-metilendiamina

5

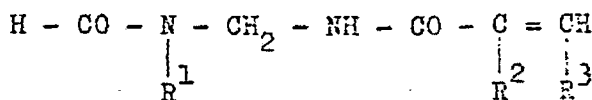
EJEMPLO 3.

450 g. de formamida (10 moles) y 300 g. de paraformaldehido se agitan durante tres horas a 110°C. Se enfría a 60°C y se agregan 350 g. (5 moles) de acrilamida. Se agrega 1 g. de ácido para-toluensulfónico y se agita durante cuatro horas a 60°C. Se obtiene una fusión clara (al 50 % en metilolformamida) de N-formil-N'-acriloil-metilendiamina que se puede emplear directamente en esta forma para la obtención de polímeros. El producto se puede mezclar con agua.

10

15

Según los ejemplos arriba citados se sintetizaron, - por ejemplo, además los siguientes compuestos mencionados en la tabla a continuación:



20

<u>R<sup>1</sup></u>	<u>R<sup>2</sup></u>	<u>R<sup>3</sup></u>	<u>Rendimiento</u>	<u>P.f. en °C</u>
H	CH <sub>3</sub>	H	90 %	103
H	H	CH <sub>3</sub>	78 %	164 (Z)
CH <sub>3</sub>	H	H	70 %	110

25

Z significa descomposición.

EJEMPLO 4.

En un matraz, equipado con agitador, tubo introductor de gas y válvula de fondo, se preparan 400 cc. de agua desionizada. Conduciendo a través una corriente débil de nitrógeno

30



EJEMPLO 5.

En los aparatos de polimerización, descritos en el -  
ejemplo 4, se polimeriza una solución monómera de la siguien-  
te composición a 62°C en el transcurso de una hora:

5

200 g. de acrilato de butilo

100 g. de acrilnitrilo

30 g. de acrilamida

60 g. de ácido acrílico

5 g. de compuesto de fórmula

10

$$\text{H} - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CO} - \text{CH} = \text{CH}_2$$

700 cc. de agua desionizada

300 cc. de metanol

2 g. de peroxidisulfato amónico

15

Terminada la polimerización se sigue agitando aún du-  
rante una hora a 60°C. Después de enfriar a 50°C se agregan -  
100 cc. de solución acuosa al 15 % de amoniaco.

La solución así obtenida, ilimitadamente soluble en -  
agua del polímero sin reticular tiene un contenido en políme-  
ro de un 27,3 % en peso.

20

Las películas de polímero secadas a 100°C, compuestas  
del polímero reticulado, son insolubles en agua, en álcalis -  
diluidos y en disolventes orgánicos.

25

La reticulación de las soluciones ó dispersiones de -  
polímero, obtenidas utilizando los compuestos de la presente  
invención, se puede acelerar a temperaturas mas elevadas (es  
decir, temperaturas de mas de unos 50°C) también por ácidos ó  
compuestos disociadores de ácidos y, sorprendentemente, tam-  
bién por productos alcalinos.

30

La presente realización así ejemplificada es ilustra-  
tiva y no limitativa, por lo cual podrán introducirse modifi-

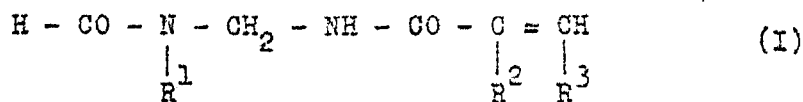


caciones ó mejoras al ejemplo de realización precedentemente detallado, sin escapar por ello a los alcances de la esfera de protección de la presente patente de invención, la cual queda en lo fundamental, definida por las reivindicaciones que siguen.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, - así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 23 de octubre de 1972, bajo el número P 22 51 921.7, accogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DERIVADOS DE METILENDIAMINA SUSTITUIDOS; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para preparar derivados de metilendiamina sustituidos, de fórmula general:



en la que R<sup>1</sup> significa hidrógeno ó un resto alquilo con 1 hasta 5 átomos C, R<sup>2</sup> significa hidrógeno ó el resto metilo y R<sup>3</sup> significa hidrógeno ó el resto metilo; caracterizado porque se hace reaccionar una formamida sustituida de fórmula general:

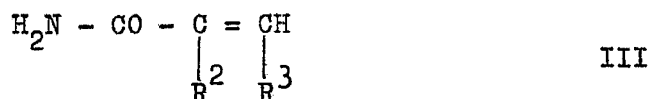


419839



-14-

con una amida de fórmula general:



en donde  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  se definen como anteriormente.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se realiza a 40 - 120°C.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la reacción se realiza en un disolvente orgánico inmiscible con agua ó sólo reducidamente miscible con agua.

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el agua que se produce en la reacción, se elimina por destilación azeotrópica.

5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la reacción se realiza en presencia de un catalizador ácido.

6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la reacción se realiza en presencia de 0,1 hasta 5 g. de un catalizador ácido.

7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque por cada mol del compuesto de fórmula general II se emplea 0,5 hasta 1 mol del compuesto de fórmula general III.

8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el producto de reacción resultante, se diluye con agua a un contenido de 1 hasta 70 % en peso.

9ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el producto de reacción resultante se diluye con agua a un contenido de 20 hasta 50 % en peso.

1

419839

22 OCT 1973



-15-

10ª.- Procedimiento para preparar derivados de metilendiamina sustituidos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas, escritas a máquina - por una sola cara.

Madrid 22 OCT. 1973

CASELLA FARBWERKE MAINKUR AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MODESTO  
Ingeniero Químico

12