

MJ.



203722

203722

Memoria Descriptiva

para

una Patente de Introducción.

por diez años en España

a favor de

ORGANA, S.A.

sociedad española.

residente en

Andoain, (Guipuzcoa).

por:

" PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE POLICONDEN-
SACIÓN PARTIENDO DEL ACIDO DEHIDROMÚCICO " .

=====



1952

203722

La presente patente de introducción se refiere a un procedimiento para la obtención de productos de policondensación partiendo del ácido dehidromúico, en el cual se reivindica el empleo a tal fin del ácido dehidromúico con doble función éster o amida, para la obtención de productos de condensación con alto peso molecular, así como de derivados funcionales de dicho ácido, como cloruro de ácido, nitrilo del mismo o una sal de amonio o de amina y siendo el éster derivado del ácido dehidromúico un alcohol primario.

De la importancia y aplicación de la presente patente, así como del detalle de las posibles modalidades de ejecución del procedimiento, dan idea las siguientes consideraciones:

Es sabido que los ácidos Dicarboxílicos con Glicoles, Diaminas o Amino-alcoholes condensan, dando polimerizados de alto peso molecular. Así, de los ácidos alifáticos dióicos, en particular de los ácidos Máipico o Sebácico con Aminas o Amino-alcoholes, dan condensados que pueden utilizarse en forma de masa plástica o bien transformados y empleados en forma de hilos. En la formación de Poliésteres, especialmente para la obtención de una masa hilable, se obtienen por el contrario mejores resultados con el empleo de ácidos aromáticos dióicos por ejemplo el ácido Tereftálico.

En este procedimiento, como se ha dicho, se parte del ácido dehidromúico (ácido furano, 2-5 dicarboxílico), que es fácilmente obtenible partiendo por ejemplo de hexosas, como las existentes en la madera o hidrolizados de paja, pasando por



203722

oximetilfurfurol o por clorometilación y oxidación del furfurol y muy apropiado para la formación de condensados de alto peso molecular, con compuestos de doble función, como glicoles, diaminas, amino-alcoholes o alcoholes no saturados.

5 Las aplicaciones de las poliamidas, poliesteres, poliesteramidas, etc., obtenidas de esta forma, son:

- dan resinas que con disolventes apropiados sirven para la obtención de lacas o barnices.

10 - mezcladas con una carga apropiada como pasta sintética fundible o prensable y ellas solas, con adición de sustancias colorantes, proporcionan materias para el mateado o para el reblandecimiento o similares.

15 - en estado de fusión o de disolución pueden hilarse en la forma ya conocida para las poliamidas o poliesteres, dando hilos u hojas cuya resistencia a la rotura, estiramiento, rozamiento y propiedades análogas no son inferiores a las mejores hasta hoy día conocidas.

Por lo que se refiere a la consecución del procedimiento diremos que en...

20 la condensación pueden reaccionar tanto el mismo ácido Dehidromúico como también sus ésteres o derivados amídicos, por ejemplo los ésteres mono-alquílicos o Di-alquílicos, cloruro de ácido o análogos con los correspondientes Di-alcoholes Diaminas, o Amino-alcoholes etc., o sus derivados capaces de
25 reaccionar, como por ejemplo, los Carbonatos, Oxalatos o Clorhidratos de la Amina o bien los ésteres inorgánicos de los Alcoholes.

La reacción puede efectuarse sin o con adición de cata-



203722

5 lizadores o medios deshidratantes, bien hasta la obtención del polimerizado de alto peso molecular o bien en dos partes: en primer lugar, solamente hasta la formación de productos de condensación de bajo peso molecular, y, en una segunda fase, eventualmente después de una previa purificación, por ejemplo por calentamiento, se continúan polimerizando hasta obtener el producto final.

10 En particular es posible también partiendo del ácido y una amina o amino-alcohol, preparar primero una sal y transformar esta por calentamiento, eventualmente después de adicionar catalizadores apropiados o medios anhidrantes, en una poliamida o poliéster-amida de alto peso molecular.

15 En la obtención de poliésteres, se preparan preferentemente en primer lugar los ésteres glicólicos de bajo peso molecular. Esto puede tener lugar, bien por esterificación directa del ácido dehidromúico con un exceso de glicol (por ejemplo, seis veces su cantidad en peso a temperatura próxima a la misma de ebullición de la mezcla y separación inmediata del glicol sobrante) o bien por reacción de poliésteres derivados del ácido dehidromúico con el glicol.

20 Como poliésteres derivados pueden citarse: los diésteres y monoésteres del ácido dehidromúico, por ejemplo ésteres alquílicos o ésteres ciclo-alquílicos y ciclo-arílicos, además halogenuros de ácido, sales de amonio o de aminas.

25 Es conveniente emplear ésteres de aquellos alcoholes o fenoles, cuyo punto de ebullición sea inferior al del glicol empleado.

Si se emplea un éster del ácido dehidromúico, son su-



203722

ficientes pequeñas cantidades del Glicol, por ejemplo, 1,5 Mol. de Glicol, sin embargo también pueden emplearse cantidades mayores del mismo, entonces tiene lugar una saponificación. Se calienta por encima del punto de fusión de la mezcla reaccionante y sobre el punto de ebullición del alcohol a separar, 5 trabajando en condiciones tales que el Alcohol separado se pueda eliminar de la zona de reacción, por ejemplo por destilación. Cuando no destila más Alcohol, la saponificación es completa.

10 Si se emplean aquellos ésteres del Acido Dehidromúico, que subliman por bajo del punto de ebullición del Glicol, entonces se calienta la mezcla para la saponificación a ebullición con refrigeración a reflujo. Después de completa saponificación se elimina, por destilación, el exceso todavía existente 15 de Glicol.

Si se emplea un Dialogenuro del ácido Dehidromúico, lo mas aconsejable es trabajar en presencia de un medio de dilución, un disolvente orgánico inerte, y en presencia de una base orgánica terciaria, como por ejemplo Piridina, N-Metilpiperidina o N-Dimetilanilina. También por otro camino análogo al descrito para el ácido Dicarbónico libre y los ésteres, se puede 20 obtener los ésteres glicolicos de baja polimerización, partiendo del Dialogenuro.

Si se emplea una sal de Amonio o de Amina del ácido Dehidromúico, entonces se forma en el calentamiento con Glicol, 25 Amoniaco o una Amina.

Por lo demás la obtención del éster del Glicol de bajo



203722

peso molecular, sigue un camino análogo al de la transformación del ácido libre o de los ésteres. En la saponificación de los ésteres del ácido Dehidromúico con el Glicol, es conveniente emplear un catalizador de saponificación, para que tenga lugar una más rápida saponificación.

Como catalizadores se pueden emplear por ejemplo: Litio, Sodio, Potasio, Calcio, Berilio, Magnesio, Zinc, Cadmio, Aluminio, Cromo, Molibdeno, Manganeso, Hierro, Cobalto, Niquel, Cobre, Plata, Mercurio, Estaño, Plomo, Bismuto, Antimonio, Platino, y Paladio o mezcla de los mismos, las cantidades convenientes son de 0,025% hasta 0,1% del peso del éster del ácido Dehidromúico. El catalizador de saponificación, puede añadirse, como tal, en forma de polvo, laminitas, escamas, hilos u otras formas. Es conveniente la adicción de Metales alcalinos, los alcalino-terreos y el Magnesio, en forma de alcoholatos, para lo cual se disuelve el Metal en Glicol o en un Alcohol Monovalente, como Metanol o Etanol. Los Metales alcalinos pueden ser adicionados como Carbonatos o como Sales básicas capaces de reaccionar, por ejemplo Boratos. El Magnesio puede emplearse también como óxido.

La transformación de los ésteres Glicólicos de bajo peso molecular en ésteres Glicólicos de alta polimerización ya hilables, tiene lugar por calentamiento, por encima del punto de ebullición del Glicol, de tal forma que el Glicol se aparte de la zona de reacción. Es favorable llevar a cabo esta operación en vacío, con lo cual el Glicol sessepara más rápidamente. Son convenientes presiones de 20 mm hasta 0,1 mm de Hg. pero también pueden emplearse otras mayores o menores. En esta fase pueden emplearse catalizadores de saponificación. El calenta-



203722

miento debe verificarse siempre en ausencia de Oxígeno y es conveniente realizarla en presencia de un gas que no tenga oxígeno libre, por ejemplo Nitrógeno o CO_2 el cual se conduce a través o sobre la masa reaccionante.

5 Si bien la formación de ésteres glicólicos de alto peso molecular se ha descrito como procedimiento que consta de dos fases, en la práctica se sucede una fase a la otra.

10 En la obtención de Poliamidas del ácido Dehidromúico pueden emplearse en general las mismas condiciones, por ejemplo las que son ya conocidas en la obtención de la Poli-exametileno-adipamida o compuestos análogos. Conforme a este son apropiadas, preferentemente, diaminas alifáticas por lo menos con un átomo de H_2 libre en cada átomo de Nitrógeno y sus Carbonatos, Oxalatos, o sales análogas, por ejemplo Tetrametileno-diamina, Penta-metileno-Diamina, Exa-metileno-diamina, Deca-metileno-diamina, Opta-metileno-diamina, etc... El ácido puede emplearse en forma libre, como monoéster o diéster especialmente de alcoholes alifáticos bajos como Cloruro de Ácido o también como mononitrilo o dinitrilo.

20 Los dos componentes se calientan, preferentemente sin presencia de Oxígeno, a la temperatura de formación de Amidas, (de 120 C° a 280 C°) tanto tiempo por lo menos hasta que las fibras obtenidas del fundido puedan estirarse sin romperse. Para ello, en ciertas circunstancias, puede ser ventajoso un pequeño exceso de Diaminas. La reacción puede ser acelerada por adición de calatizadores entre los cuales son especialmente apropiados los Oxidos, Carbonatos y Halogenuros de los metales bi-tetra-valentes. Son aconsejables aceleradores de reacción

25



203722

5 ácidos, para la saponificación de los ácidos o los ésteres con Aminas y por el contrario sustancias básicas, en el empleo de Cloruros de Acido o de sales de Amina que en la reacción separen compuestos ácidos. Por lo demás es posible efectuar la condensación en presencia o no de medios disolventes.

10 Al principio de la reacción es conveniente una sobrepresión o presión normal y eventualmente hacer pasar un gas inerte como CO_2 ó N_2 , sin embargo, al final de la reacción puede ser conveniente una presión reducida, así como el empleo de una corriente de gas inerte, todo ello es muy recomendable para eliminar los productos volátiles de la condensación (según la clase de reacción agua, Alcohol, Dióxido de Carbono, Acido Clorhídrico etc.) y de esta forma evitar una posible rotura de la cadena de polimerización.

15 Es útil efectuar la reacción a una temperatura relativamente baja, por ejemplo 120/180 C°, formándose entonces primeramente Amino-ácidos de bajo peso molecular y después por un calentamiento hasta temperaturas de 200 a 280 C° y, eventualmente bajo succión de los productos volátiles de la reacción, condensar para obtener productos de alto grado de polimerización. En la práctica se suceden de una manera continua los dos escalones de la condensación.

25 De forma enteramente análoga puede obtenerse con el empleo de Amino-alcoholes, Poli-esteramidas o una mezcla de Diamina, Glicol y Acido Dehidromúico, polimerizados mezcla de Esteramidas.

Dentro de las reivindicaciones que se establecen, como consecuencia de cuanto se ha expuesto respecto a la consecución



203722

5 del procedimiento, caben múltiples modalidades de ejecución y aplicación, tanto por el empleo de unas u otras de las substancias indicadas, como por el detalle en el modo de conducir las distintas operaciones y en la elección de los elementos auxiliares para llevarlas a cabo; pero como tales variaciones no afectan a la esencialidad reivindicada, esas distintas marchas operativas no serán sino variantes igualmente comprendidas y protegidas por el presente registro.

10 En esta idea, los ejemplos que se exponen a continuación no tienen carácter alguno limitativo, sino únicamente el objeto de concretar unas modalidades de aplicación preferentes que sirvan de aclaración y para fijar ideas de cuanto antecede.

EJEMPLO 1º.-

15 Las substancias y proporciones de que se parte son las siguientes:

10 partes de Ester-Dimetílico del ácido Dehidromálico (F.110,50^g)
10 partes de Glicol Etilénico y
0,004 partes de Litio (disuelto en 0,2 partes de Metanol), las cuales se calientan durante cuatro horas en la torre hasta ebullición (unos 215^g).

20 Después se provee al recipiente, donde se efectúa la reacción, de un dispositivo para destilación, y se destila durante una hora a temperaturas de 240 C^g el exeso de Glicol. Durante la operación se hace burbujear a través del líquido, una corriente de CO₂. A continuación, bajo vacío de 1 mm hasta 0,2 mm de columna de Hg., se calienta durante 4 1/2 horas a la temperatura de 240 C^g y al mismo tiempo se hace nuevamente



203722

circular CO_2 , por medio de un capilar, a través de la masa fundida. La masa fundida es apropiada para ser hilada.

El producto Ester-poli-etilen-glicolico del ácido Dehidromúxico es una masa dura, blanca, cortable con punto de fusión de 214 a 216 C° , y puede hilarse a la temperatura de 240 C° .

EJEMPLO 2^o.-

Las substancias que se mezclan son:

10,8 partes de Ester-diisobutilico del ácido Dehidromúxico (F. 88 C°).

8 partes de Glicol Etilénico y 0,02 partes de Litio (disuelto en 0,5 partes de Metanol).

Se calienta la mezcla durante tres horas a temperatura de 150 C° en un recipiente con dispositivo de destilación. Se hace atravesar una corriente de CO_2 . A continuación se calienta durante una hora a temperatura de 240 C° dando lugar a la destilación del exceso de Glicol. Inmediatamente después se calienta, bajo vacío de 0,05 mm de Hg., durante 12 horas a temperatura de 240 C° haciendo pasar, por medio de capilar, una corriente de CO_2 . Se obtiene la misma masa que en el ejemplo anterior con punto de fusión de 214-216 C° .

EJEMPLO 3^o.-

En este caso se parte de,

10 partes de Acido Dehidromúxico y 60 partes de Glicol Etilénico, que se calientan durante tres horas en recipiente con dispositivo para destilación a temperatura de 197 C° haciendo pasar una corriente de CO_2 a través del líquido. A continuación se calienta, durante dos horas, a



203722

temperatura de 230 C° destilando el exceso de Glicol; luego bajo vacío de 0,1-0,01 mm Hg., se calienta durante doce horas a temperatura de 250-260 C°.

5 Se obtiene el mismo condensado que en los ejemplos 1 y 2 con punto de fusión de 214-216 C°.

En lugar del ácido Dehidromúico, puede emplearse igualmente el Cloruro-dicarboxílico del ácido Dehidromúico, haciendo pasar una corriente de CO₂ que puede ser sustituida por una corriente de N₂.

10 EJEMPLO 4°.

La composición de partida es:

10 partes de ácido Furan-dicarbónico

50 partes de Alcohol no saturado y

10 partes de ácido sulfurico concentrado.

15 Se calienta la mezcla con refrigerante de reflujo, durante tres a cuatro horas. Después de enfriar se echa en agua. El aceite separado se extrae con éter. El extracto de éter se lava hasta quedar libre de ácido, se seca y evapora.

20 En la destilación, bajo presión reducida, se obtiene un aceite claro que solidifica en agujas prismáticas y que bajo las condiciones ya conocidas para la polimerización alílica, puede polimerizarse en un Poliester.

EJEMPLO 5°.-

25 Se parte de, 3 partes de Ester-dimetílico del ácido Dehidromucico con dos partes de Eximetil-diamina y adición de 0,01 partes de Cloruro-2-zinc; las cuales se calientan en recipiente cerrado hasta 170-180 C° durante hora y media. Después se baja la presión a 1 mm de Hg. y se sube la temperatura hasta 230-240 C°, destilando metil-alcohol y el exceso de



203722

Diamina. Al cabo de 3-4 horas puede darse por terminada la reacción. Una vez enfriada la masa se tritura, se hierve con agua y se seca para eliminar el cloruro de zinc. Puede hilarse según uno cualquiera de los procedimientos para la hilatura del fundido ya conocidos.

EJEMPLO 6º.-

Partiendo de iguales cantidades en peso de Dicloruro del ácido Dehidromúxico y Exi-metildiamina, se calienta la mezcla lentamente durante dos horas, hasta llegar a una temperatura de 220-230 Cº haciendo pasar, en los finales de la reacción una corriente de N₂ a través del fundido para la eliminación del ácido clorhídrico libre formado. El fundido puede ser inmediatamente hilado.

Este proceso permite sin dificultad alguna hacerse de una manera continua con el empleo de una torre de condensación con dispositivo para varias temperaturas ascendentes a través de la cual se hace pasar la materia a condensar, durante dos horas. Es útil la eliminación en las proximidades de la bomba de hilar, por procedimientos conocidos, de las partes volátiles, eventualmente formados por la reacción térmica, para evitar la formación de burbujas en el hilo. De la misma forma es posible emplear una mezcla de ácido Dehidromúxico y Carbonatos u Oxalatos de Diamina y al mismo tiempo los gases libres formados (H₂, CO₂ y eventualmente Co.) Pueden servir como gases de protección de tal forma que no es necesario el empleo de un gas inerte.

EJEMPLO 7º.-

Se calienta la mezcla de 16,5 partes de Eter-efílico



203722

del ácido 5-Cian-furan-2-carbónico, 9 partes de Tetra-metilen-
 diamina, 0,03 partes de Oxido de zinc y 2,5 partes de agua,
 durante 10 horas en recipiente cerrado, a una temperatura apro-
 ximada de 220 C°. Después de su enfriamiento se calienta nue-
 vamente durante 4-5 horas a 250 C° de temperatura a la presión
 atmosférica haciendo pasar N₂. Después de rápida eliminación
 de las particular volátiles, posiblemente formadas, motivo de
 formación de burbujas, puede hilarse el contenido a la tempe-
 ratura de 225-230 C° dando hilos mateados a consecuencia del
 Oxido de zinc.

5

10

=====

=====

===



1852

203722

N O T A

La presente Patente de Introducción comprende las siguientes reivindicaciones:

5 1.- Procedimiento para la obtención de productos de policondensación partiendo del ácido Dehidromúxico, caracterizado porque se parte del ácido dehidromúxico, con doble función éster o amida, para la obtención de productos de condensación con alto peso molecular, cuyo ácido, debe ser calentado, dando
10 lugar al mismo tiempo a la destilación de los productos volátiles y de los monómeros en exceso de los productos de partida.

2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto anterior, caracterizado porque se parte también de los derivados funcionales de dicho ácido, para la condensación, como cloruro de ácido, nitrilo del mismo o una sal de amonio o de amina, siendo el éster derivado del ácido dehidromúxico empleado un alcohol
15 primario.

3.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque como producto bifuncional, para dar esteres, se emplea un glicol con 2-6 átomos en cadena carbonada; debiendo emplearse con el glicol en forma de éster,
20 un ácido anorgánico.

4.- Procedimiento, según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque como producto volátil para dar amidas, se emplea una diamina que tenga por lo menos 2 átomos en cadena carbonada y un átomo de hidrógeno en cada átomo de
25 nitrogeno; pudiendo emplearse la diamina en forma de sal.

5.- Procedimiento, según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque la condensación tiene lugar



203722

5 en dos escalones, en los cuales la temperatura debe ser mantenida, en el primero proxima y por debajo del punto de ebullición, de la substancia de partida que lo tenga mas bajo y en el segundo por encima del punto de ebullición; pudiendo ser el calentamiento, en el primer escalón, bajo sobre-presión y en el segundo a presión reducida.

10 6.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque la reacción tiene lugar en presencia de un catalizador de naturaleza básica, si el producto de partida es un ácido dissociable.

15 7.- Procedimiento, según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque cuando se parte de un éster del ácido dehidromucico, la reacción tiene lugar en presencia de un catalizador de saponificación metálica.

20 8.- Procedimiento, según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque durante la reacción se eliminan el oxígeno del aire y los productos volátiles, procedentes de la reacción, haciendo pasar una corriente de gas inerte, por encima o a través de los productos en reacción.

25 9.- Procedimiento, según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque la reacción se efectua de una manera continua haciendo que los productos a reaccionar o en reacción atraviesen por un tubo torre de reacción en el cual puedan conseguirse distintas zonas de temperatura ascendente a medida que la reacción se acerca a la salida final.

10.- Procedimiento para la obtención de productos de policondensación partiendo del ácido dehidromucico.



203722

Según se describe y reivindica en la presente memoria
descriptiva.

Consta esta memoria de quince hojas foliadas y escritas
a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 27 de Mayo de 1952.

A handwritten signature in cursive script, likely belonging to the author or a representative.