

27 JUL 1920

PATENTE DE INVENCION

0. Z. 20.252.

259922



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de ésteres del ácido carboxílicos de éteres hidroximetílicos polifuncionales".

=====

Solicitante: BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK, A.G., entidad alemana, residente en Ludwigshafen Am Rhein, ALEMANIA.

=====

La presente invención se refiere al éster ácido carboxílicos de éteres hidroximetílicos polifuncionales y a un nuevo procedimiento para su obtención. Una determinada clase de tales ésteres están descritos en la literatura, pero, su obtención era, hasta ahora, difícil



259922

5 y costosa. Así, se han obtenido ya los ésteres de ácido carboxílicos de los éteres bis-hidroximetílicos de glicoles y poliglicoles mediante la reacción de los éteres bis halogenometílicos de glicoles y poliglicoles con sales de los ácidos carboxílicos en presencia de materias básicas inorgánicas. Los ésteres, obtenidos según este procedimiento conocido, se han dado a conocer como medios para el tratamiento de textiles que contienen celulosa.

10 El objeto de la presente invención es facilitar un nuevo procedimiento mejorado para la obtención de ésteres de los ácidos carboxílicos de éteres hidroximetílicos polifuncionales.

15 Otra finalidad es la de poner a disposición nuevos medios que como materias activas en medios de tratamiento mejorados se puedan emplear para textiles que contienen celulosa o que se formen de celulosa.

20 Estas y otras finalidades se logran, si los compuestos orgánicos, que contienen dos hasta seis grupos hidroxílicos alcohólicos, primarios o secundarios, se reaccionan a temperatura más elevada en ausencia de agua con por lo menos dos moléculas de formaldehido o formaldehido polimerizado y los semiacetales formados se tratan con, por lo menos, dos moléculas de un medio acetilante o propionilante.

25 Los compuestos orgánicos empleados como materias de partida, que contienen 2 hasta 6 grupos hidroxílicos alcohólicos primarios o secundarios, pueden denominarse también como compuestos polihidroxidados. Estos pueden contener además del oxígeno en los gru-

30



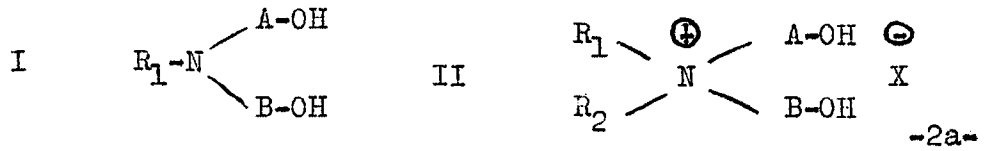
259922

pos hidroxílicos como ulteriores heteroátomos sulfuro, oxígeno y nitrógeno. Si bién la reacción arriba mencionada se puede efectuar con cualquier compuesto que contenga más de dos grupos hidroxílicos primarios o secundarios, para la aplicación técnica se da preferencia a las materias de partida con hasta 6 grupos hidroxílicos y un peso molecular hasta 500. Como ejemplos de compuestos con 2 hasta 6 grupos hidroxílicos sean mencionados los derivados polihidroxidados de hidrocarburos alifáticos, éstos son aquéllos de alcanos, alquenos y alquinos, que, por ejemplo, también pueden tener en la molécula grupos de aldehído, éter, tioéter, sulfon y/o amino. Tales compuestos son, entre otros, glicol etilénico, glicoles propilénicos, butan-dioles, butendiol, butindiol, hexandiol-(1,6), hexandiol-(2,4) glicerina, propano trimetilólico, eritritas, por ejemplo pentaeritrita, pentitas, hexitas, pentosas y hexosas, éteres polihidroxialquílicos, tales como éteres di-, tri-, hexaetilenoglicólicos y los correspondientes éteres polipropilenoglicólicos, fluoéteres polihidroxidialquílicos, tales como tiodiglicol, polihidroxidialquilsulfonas, tales como dihidroxidietilsulfona y aminas polihidroxialquílicas, así como sus sales amónicas cuaternarias, tales como trietanolamina, dihidroxipropiletilamina dihidroxietilpiperacina, cloruro amónico tetrahidroxietílico, metosulfato amónico trihidroxietilo-metilico y sulfato amónico octadecilo-trihidroxietílico. La clase de las aminas y sales amónicas cuaternarias últimamente mencionadas es de especial importancia técnica. Esta clase de materias se pueden describir por las siguientes



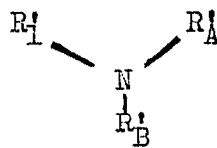
259922

fórmulas generales:



5 en donde A y B significan restos alquilénicos iguales o distintos, preferentemente restos etilénicos, propilénicos o butilénicos, R₁ un resto alquílico con 1 hasta 20 átomos de carbono, un resto hidroxietílico, hidroxipropílico o hidroxibutílico, R₂ un resto alquílico con 1 hasta 4 átomos de carbono, en caso dado sustituido por un grupo hidroxílico, y X⁻ un equivalente de un anión, preferentemente del anión de cloruro, sulfato o metosulfato. La reacción de las materias representadas por las fórmulas I y II con formaldehído y medios acetilantes o propionilantes conduce a medios de eficacia especial para el tratamiento de textiles.

Son compuestos de la fórmula:



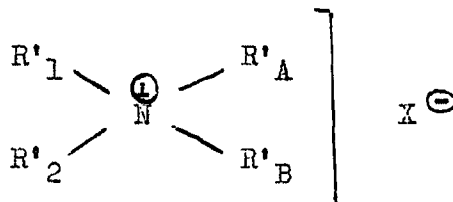
15 donde R'_A y R'_B significan grupos aciloximetilenoalquílicos en los cuales el resto acílico tiene 2 hasta 3 átomos de carbono y el resto alquílico 2 hasta 4 átomos de carbono.

20 y R₁' grupos aciloximetilenoalquílicos, en los cuales el resto acílico tiene 2 hasta 3 átomos de carbono y el



2593227

resto alquílico tiene 2 hasta 4 átomos de carbono o grupos alquílicos con 1 hasta 20 átomos de carbono, o compuestos de la fórmula:



donde significan:

5 R'_A y R'_B grupos aciloximetilenoxialquílicos, en los cuales el resto acílico tiene 2 hasta 3 átomos de carbono y el resto alquílico 2 hasta 4 átomos de carbono, R'_1 grupos aciloximetilenoxialquílicos, en los cuales el resto acílico tiene 2 hasta 3 átomos de carbono y el resto alquílico 2 hasta 4 átomos de carbono, o grupos alquílicos con 1 hasta 20 átomos de carbono, R'_2 grupos alquílicos con 2 hasta 4 átomos de carbono, grupos hidroxialquílicos con 2 hasta 4 átomos de carbono o grupos aciloximetilenoxialquílicos, en los cuales el resto acílico tiene 2 hasta 3 átomos de carbono y el resto alquílico 2 hasta 4 átomos de carbono, y X^- significa un equivalente de un anión.

Los compuestos hidroxidados polifuncionales se reaccionan con formaldehído. Preferentemente se emplean aquí cantidades de este material equivalente a los grupos hidroxílicos. es decir, en caso máximo 6 moléculas de formaldehído por 1 molécula de compuestos hidroxidados, pero para la reacción con compuestos hidroxidados tri- ó multivalentes se pueden emplear también cantidades inferiores hasta, por lo menos 2 moléculas



27 JUN
259922

de formaldehído. El formaldehído se puede adicionar aquí al compuesto hidroxí en forma libre, bien sea anhidro, bien como solución acuosa o en forma de sus polimerizados de fácil disociación, tal como trioximetileno y para formaldehído. La reacción a los semiacetales se efectúa a temperatura más elevada, preferentemente a 80 hasta 130°. A temperaturas inferiores a 80°, transcurre la reacción lentamente, a temperaturas superiores a 130° C, por el contrario, existe el peligro de que los semiacetales se disocien. La formación de los semiacetales se efectúa en ausencia de agua. En caso de que, para su obtención, se desee partir de solución de formaldehído acuosa, hay que retirar el agua antes de la propia reacción mediante destilación, en caso necesario bajo presión reducida. También se puede trabajar en presencia de disolventes indiferentes, tales como tetrahidrofurano o formamida dimetilica. Para la acetilación o propionilización de los semi-acetales se emplean los medios de acilización usuales, por ejemplo de los anhídridos de ácido derivados del ácido acético y propiónico, de los halogenuros de ácido, tales como cloruros y bromuros, de ácidos y cetonas. Como medio de acilación se emplean preferentemente anhídrido del ácido acético y anhídrido del ácido propiónico, ya que los ácidos carboxílicos de baja molecularidad que se forman durante la acilación, en la fabricación de medios para el tratamiento de textiles, por regla general, se pueden quedar en la mezcla de reacción. El medio de acilación se agrega ventajosamente poco a poco en pequeñas partes al semi-acetal, escogiéndose las can-

27 JUL 1959
259922



5 tidades de manera que, por lo menos, se reaccionen dos
 grupos hidroxílicos. Se necesitan, por lo tanto, por
 una molécula del compuesto polihidroxidados de 2 hasta
 6 moléculas del medio acilante. Por ejemplo, se puede
10 emplear la cantidad de medio acilante correspondiente al
 formaldehído reaccionado. Los semi- acetales, que con-
 tienen más de dos grupos de éter hidroximetílico y en
 caso dado, ulteriores grupos hidroxílicos no reacciona-
 dos con un aldehído se pueden acilar, a opción, total o
15 parcialmente. De esta manera se puede influenciar la
 solubilidad de aquellos compuestos que no contengan un
 grupo hidrófilo especial, pues una esterificación total
 de todos los grupos hidroxílicos conduce a compuestos
 de solubilidad en agua más reducida que una esterifi-
 cación solo parcial.

 Los nuevos ésteres de los éteres hidroxial-
 quílicos polifuncionales son valiosos medios auxiliares
 textiles, especialmente para el alto ennoblecimiento de
 fibras de celulosa.

20 Las partes mencionadas en los ejemplos son
 partes en peso.

EJEMPLO I

 136 partes de pentaeritrita se mezclan con
 120 partes de paraformaldehído y agitando se calienta
25 a 110 hasta 120° C. Después de breve tiempo se presen-
 ta licuefacción. Se deja enfriar a unos 40 hasta 50° C
 y entonces se agregan 408 partes de anhídrido acético
 de manera que la temperatura no sobrepase los 70° C.
 Las reducidas cantidades del paraformaldehído no reac-
30 cionadas se retiran mediante filtración y se obtienen

259922



así 680 partes de un líquido claro como el agua, que, además del ácido acético glacial, contiene en éster tetraacetílico del éter tetraoximetílico de la pentaeritrita. El producto tiene un índice ácido de 650 y un índice éster de 290. Concentrado se puede disolver en agua, en mayor dilución se precipita.

EJEMPLO II

136 partes de pentaeritrita se transforman con 60 partes de paraformaldehído en la forma descrita en el ejemplo 1, en el semiacetal y se acetilan con 204 partes de anhídrido acético. La mezcla obtenida de éteres poliacetiloximetílicos de la pentaeritrita es soluble en agua.

EJEMPLO III

150 partes de glicol trietilénico y 60 partes de paraformaldehído se calientan hasta la licuefacción total a 125° C, lo que tarda unos 30 minutos. El disemiacetal se reacciona con 204 partes de anhídrido acético. Se obtiene una solución clara, incolora del éter bis-acetoximetílico del glicol trietilénico, que es soluble en agua.

EJEMPLO IV

149 partes de trietanolamina se reaccionan, como descrito en los ejemplos anteriores, con 90 partes de paraformaldehído y a continuación con 306 partes de anhídrido acético. Se obtiene el acetato del éter triacetilo-trioximetílico del trietanolamina, que se disuelve fácilmente en agua.

EJEMPLO V

230 partes de cloruro tetraetanolamónico se



23 22

transforman con 120 partes de paraformaldehido mediante calentamiento a 120 hasta 130° C en el tetra-semiacetal y a continuación se reaccionan con 408 partes de anhídrido acético. Se obtiene el éter tetraacetiloximetílico del cloruro tetraoxaetiloamónico. El producto se puede disolver en agua con cualquier proporción.

EJEMPLO VI

245 partes de metosulfato dimetilodioxaetiloamónico se calientan con 60 partes de paraformaldehido durante tanto tiempo a 120-130° C, hasta que se haya disuelto el paraformaldehido. El semiacetal obtenido se acila a 50 - 70° C con 260 partes de anhídrido propiónico. Se obtiene una mezcla clara incolora del éster del ácido bis-propiónico del bis-semiacetal de metosulfato dimetilodioxaetiloamónico con ácido propiónico, que se puede diluir claramente con agua.

EJEMPLO VII

136 partes de pentaeritrita se mezclan con 300 partes de solución acuosa al 40 % de formaldehido. A continuación se destila el agua y el residuo se calienta durante unos 30 minutos a 120° C. Quedan 250 partes de un líquido lechoso que se compone del semiacetal de la pentaeritrita. Reaccionando con 408 partes de anhídrido acético, según las indicaciones del ejemplo 1, se obtiene un líquido claro cuyas propiedades coinciden con las del producto obtenido según el ejemplo 1.

EJEMPLO VIII

282 partes de hexaetilenglicol y 60 partes de paraformaldehido se calientan a 110° C durante 40 minutos. Después de enfriar a 50° C se añaden gota a

25022



gota 204 partes de anhídrido acético. La solución obtenida del éter hexaglicoldiacetoximetílico puede mezclarse con agua en cualquier proporción.

EJEMPLO IX

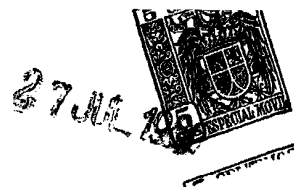
5 En una fusión de 154 partes de sulfodiglicol se introducen 60 partes de paraformaldehído a 110° C. Después de haberse formado un líquido transparente, se añaden gota a gota, a 50° C, 204 partes de anhídrido acético. De esta manera se obtiene una solución
10 transparente e incolora del éter diacetoximetílico del sulfodiglicol en ácido/ ^{acético}glacial que puede diluirse con agua a voluntad.

EJEMPLO X

15 60 partes de etilenglicol y 60 partes de paraformaldehído se hacen reaccionar a 110° C, para formar un líquido transparente. Este líquido se introduce
20 ceteno a 60° C durante 3 horas. Se recoge el producto de reacción en 200 partes de cloruro de metileno, se filtra, se agita varias veces con agua helada, se seca
 con sulfato sódico y se separa a vacío el cloruro de metileno. El éter glicoldiacetoximetílico remanente es moderadamente soluble en agua.

EJEMPLO XI

25 90 partes de butandiol-1,4 se calientan con 60 partes de paraformaldehído a 110° C hasta que todo el paraformaldehído haya reaccionado. Luego se añaden
 300 partes de dimetilformamida y 202 partes de trimetilamina y se añade a esta mezcla gota a gota, a 0° C, 154 partes de cloruro de acetilo. A continuación se enfría
30 hasta -20° C y se separa por aspiración del hidroclo-



259922

ro de trietilamina separado. De la solución obtenida se separa, al adicionarse agua, el éter diacetoximetílico del butandiol-1,4.

EJEMPLO XII

5 Se calienta una mezcla de 88 partes de buten-2-diol-1,4 y 60 partes de paraformaldehido a 110° C hasta que se forme un líquido transparente. Después de adicionar gota a gota, a 50° C, 204 partes de anhídrido acético, se obtiene una solución transparente del
10 éter diacetoximetílico del buten-2-diol-1,4, que, al verterse en agua helada, se separa en parte como líquido incoloro.

EJEMPLO XIII

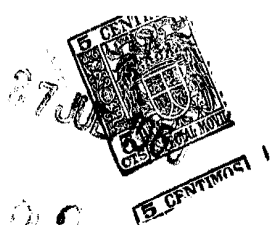
15 86 partes de butin-2-diol-1,4 y 60 partes de paraformaldehido se hacen reaccionar como se ha descrito en el Ejemplo 12, hasta el bis-semiformal, y éste se acetila, a 50° C, con 204 partes de anhídrido acético. Al diluir con agua se separa sólo una parte relativamente pequeña del éter butin-2-1,4-diacetoximetílico.

EJEMPLO XIV

20 118 partes de n-hexandiol-1,6 y 60 partes de paraformaldehido se hacen reaccionar según las indicaciones del Ejemplo 12. Después de acetilar sucesivamente con 204 partes de anhídrido acético a 50° C, de
25 adicionar mucha agua helada, de separar la capa orgánica y de socar con sulfato sódico, se obtiene el éter diacetoximetílico del hexandiol-1,6.

EJEMPLO XV

30 118 partes de n-hexandiol-2,4 se transforman, como se ha descrito en el Ejemplo 12, con 60 par-



250322

tes de paraformaldehido en el bis-semiformal, y éste se acetila con 204 partes de anhídrido acético. Echando en agua helada se separa el éter diacetoximetílico del hexandiol-1,4 que apenas se disuelve en agua.

5

EJEMPLO XVI

182 partes de sorbita anhidra se calientan con 360 partes de paraformaldehido a 120 - 125° C, hasta que se forme un líquido transparente, lo que requiere una hora aproximadamente. A los 70 - 80° C se adicionan gota a gota, agitando enérgicamente, 204 partes de anhídrido acético. Se obtiene un líquido transparente, al que se extrae el ácido acético mediante agitación con éter dietílico. Después de separar al vacío el éter dietílico disuelto, se obtiene como producto muy viscoso el éter tetraoximetildiacetoximetílico de la sorbita. Se disuelve bien en agua, alcohol y acetona, pero no en éter dietílico, benceno y hexano.

10

15

EJEMPLO XVII

182 partes de sorbita se transforman, como se ha descrito en el Ejemplo 16, con 360 partes de paraformaldehido en el hexa-semiformal, y éste se acetila con 612 partes de anhídrido acético. Se extrae del producto el ácido acético glacial mediante éter de petróleo obteniendo así el éter hexaacetoximetílico de la sorbita. No se disuelve en agua ni en éter de petróleo, pero sí en alcohol, éter dietílico y benceno.

20

25



259922

NOTA

5 Descrita suficientemente la naturaleza del
 invento, así como la manera de realizarlo en la prác-
 tica debe hacerse constar que las disposiciones ante-
10 riormente indicadas son susceptibles de modificacio-
 nes de detalle, en cuanto no alteren su principio fun-
 damental. También se hace constar que el invento co-
 rresponde a una solicitud de patente presentada en Ale-
 mania, con fecha 29 de julio de 1959 nº B-54222 IV b-
15 12-0, acogiéndose, por lo tanto a los beneficios que
 conceden los Convenios Internacionales en vigor, y sien-
 do lo que constituye la esencia del referido invento y
 por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años
 en España: "Procedimiento para la obtención de ésteres
20 del ácido carboxílico de éteres hidroximetílicos poli-
 funcionales"; caracterizándose por lo siguiente:

 1º.- Procedimiento para la obtención de éste-
 res del ácido carboxílico de éteres hidroximetílicos po-
 lifuncionales, caracterizado porque los compuestos or-
20 gánicos que contienen dos hasta seis grupos hidroxíli-
 cos alcohólicos primarios o secundarios se reaccionan
 a temperatura más elevada, en ausencia de agua, con
 por lo menos dos moléculas de formaldehído o formal-
 dehído polimerizado, y los semiacetales formados se tra-
25 tan con, por lo menos, dos moléculas de un medio aceti-
 lante o propionilante.

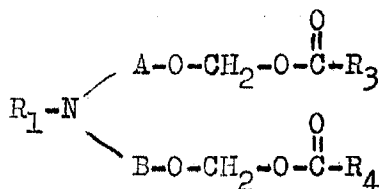
 2º.- Procedimiento para la obtención de és-
 teres del ácido carboxílico de éteres hidroximetílicos
 polifuncionales, según lo especificado en la reivindi-
30 cación 1º, caracterizado porque como compuestos orgá-



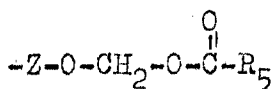
259922

nicos, que contienen grupos hidroxílicos, se emplean polihidroxiálquilaminas o sus sales amónicas cuaternarias.

5 3º.- Procedimiento para la obtención de ésteres del ácido carboxílico de éteres hidroximetílicos polifuncionales, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque se emplea un material de la fórmula:

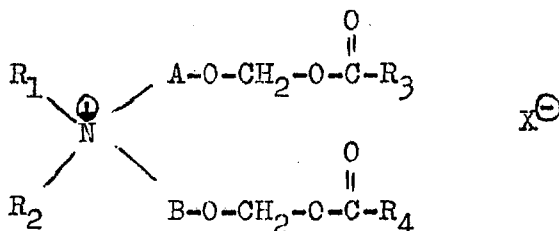


10 donde A y B significan restos alquilénicos con 2 hasta 4 átomos de carbono, R₃ y R₄ restos metílico o etílico y R₁ un resto alquílico en caso dado sustituido por grupos hidroxilados, acetoxilados o propioniloxidados, con 1 hasta 20 átomos de carbono o un resto de la fórmula



15 donde Z está por un resto alquilénico con 2 hasta 4 átomos de carbono y R₅ por un resto metílico o etílico.

4º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque se emplea un material de la fórmula:

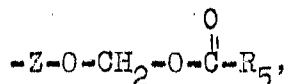


20 donde A y B significan restos alquilénicos con 2 hasta

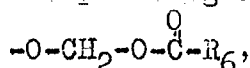


27 JUL 1901
259922

4 átomos de carbono, R_3 y R_4 restos metílico o etílico, R_1 un resto alquílico en caso dado sustituido por grupos hidroxilados, acetoxilados o propioniloxidados, con 1 hasta 20 átomos de carbono o un resto de la fórmula



5 donde Z está por un resto alquilénico con 2 hasta 4 átomos de carbono, R_2 un resto alquílico con 1 hasta 4 átomos de carbono en caso dado sustituido por un grupo hidroxílico o por un grupo de la fórmula



10 donde R_6 está por un radical metílico o etílico, y X[⊖] un equivalente de un anión.

5^a.- Procedimiento para la obtención de ésteres del ácido carboxílico de éteres hidroximetílicos polifuncionales; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

15 Esta memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 JUL 1901

BADISCHE ANILIN -& SODA-FABRIK, A.G.

J. GOMEZ ACEBO Y MODESTO