

F.- 22.092.-

B.O. 3645 va.

REHECHA I.

27262

273262



50 MAY 1962

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de FABRIEK VAN CHEMISCHE PRODUCTEN VONDELINGEN-
PLAAT N.V., entidad holandesa, establecida en Rotterdam,
Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AMIDAS POLIESTER"

La invención se refiere a un procedimiento para la
preparación de amidas poliéster.

Es conocido que las amidas poliester pueden ser pre-
paradas por reacción de una alcohol amina con un ácido di-
básico, en cuyo caso la relación entre el número de grupos
amida y el número de grupos éster puede ser variado por la
adición de una cantidad relativamente grande o pequeña de
un alcohol divalente o polivalente. Una condensación de es-
ta clase transcurre lentamente. Si ha de obtenerse un peso
molecular suficientemente elevado, son también necesarias

273262



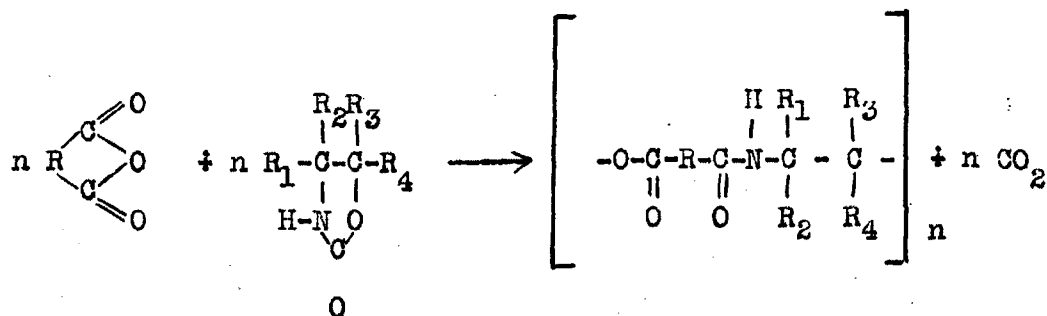
como regla, temperaturas que excedan de 200°C. Hacia el final de la reacción se requiere de nuevo una presión reducida y, con frecuencia, es necesario proporcionar una atmósfera inerte, con el fin de evitar la degradación de los productos (ver, por ejemplo, las memorias de las Patentes U.S.A. 2.730.459 y 2.801.226 y K. Thinius y otros, Plaste und Kautschuk 6 (1959), 372-5 y 7 (1960), 78).

Una variación de este procedimiento consiste en la reacción de una diamina y un ácido dicarboxílico, a los cuales se añaden de nuevo alcoholes divalentes o polivalentes (ver, por ejemplo, memoria de la Patente U.S.A. 2.224.037).

Finalmente, en la memoria de la patente británica 466.270, se describe, por ejemplo, la reacción de un ácido dicarboxílico o de un anhídrido dicarboxílico, alcoholes bivalentes o polivalentes, y una etilén-imina sustituida o no sustituida. Sin embargo, la operación con la peligrosa etilén-imina hace este procedimiento bastante poco atractivo.

Ahora se ha encontrado que las amidas poliéster pueden ser preparadas de una manera simple por reacción de un uretano cíclico (el cual puede ser considerado también como oxazolidinona-2), con anhídridos de ácidos dibásicos o polibásicos, en presencia de catalizadores, y a una temperatura de 120°C hasta 190°C. La reacción prosigue de acuerdo con la siguiente ecuación de reacción:

273262



5

En esta ecuación, R significa un radical alcohileno, alcohilideno, o arileno sustituidos o no sustituidos, o productos de hidrogenación de los últimos, y R₁, R₂, R₃, R₄ representan hidrógeno, grupos alcohilo iguales o diferentes que no contienen más de 4 átomos de carbono, o un radical fenilo.

Ejemplos de uretanos cíclicos utilizables para el procedimiento de acuerdo con la invención, son oxazolidinona-2, 5-metiloxazolidinona-2, 4-feniloxazolidinona-2.

15 Anhidridos de ácido adecuados son, por ejemplo, anhídrido succínico, anhídrido maleico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico y anhídrido difénico.

Evidentemente, también es posible partir de mezclas de oxazolidinonas y/o anhídridos de ácido.

20 Para modificar las amidas poliéster, una parte de la oxazolidinona puede ser reemplazada por un ester cíclico de ácido carbónico o ácido sulfuroso, tal como carbonato de etileno, sulfito de propileno y carbonato de trimetileno.

25 Generalmente, la reacción de una oxazolidinona-2 y un anhídrido de ácido transcurre lentamente. La velocidad de reacción puede ser notablemente aumentada por adición de 0,1-5% de un catalizador, calculado sobre el peso de la mezcla. Los catalizadores adecuados no son solamente com-
30 puestos ácidos, tales como ácido sulfúrico, ácido tolueno-

273262



sulfónico, cloruro de zinc, sino también sustancias básicas tales como carbonato potásico y trionil-amina, y también sales neutras. En la última categoría, pueden ser mencionados especialmente los halogenuros de metales alcalinos, debido a que poseen un efecto favorable sobre el color de los productos obtenidos.

La ejecución de la reacción es extremadamente sencilla. Se introducen cantidades equivalentes de los materiales de partida, juntamente con el catalizador, en un recipiente de reacción provisto de un agitador. Se calienta la mezcla hasta la temperatura requerida, y se comprueba el curso de la reacción sobre la base del cambio del índice de acidez. El período de la reacción depende en gran manera de los componentes usados, del catalizador y de la temperatura de reacción aplicada. Generalmente, puede ser considerado como eficaz un período de reacción de no más de 10 horas.

Las amidas de poliéster de enlace reticulado, se pueden preparar partiendo de anhídridos que contienen también otros grupos capaces de ser afectados por los uretanos cíclicos (tales como anhídrido trimelítico), o dianhidridos, (tales como dianhidrido piromelítico). Tal enlace reticulado puede también conseguirse utilizando, además del uretano cíclico, los agentes de enlace reticulado comúnmente empleados, preferiblemente ésteres cíclicos de dioles alifáticos y ácidos volátiles inorgánicos polibásicos que contengan más de un heterociclo (tales como disulfito de pentaeritritol, tricarbonato de glicerol).

Los dos métodos de enlace reticulado pueden aplicarse, como es natural, de manera simultánea.

273262



Hasta ahora no se ha descrito en la bibliografía la reacción de una oxazolidinona-2- con un anhídrido de ácido que implique ruptura de anillo.

5 Es cierto que en la memoria de la Patente U.S.A. número 2.437.390, Ejemplo 1, la oxazolidinona-2 se trata con anhídrido acético hirviente y acetato sódico. En este procedimiento se obtiene 3-acetiloxazolidinona-2. De esta manera, no existe la cuestión de la ruptura del anillo.

10 De acuerdo con J. Idris Jones, "Chemistry and Industry" 1956, 1454-5, la ruptura de anillo ocurre efectivamente cuando se trata oxazolidinona-2 con ácidos. En la misma publicación se establece que por calentamiento de oxazolidinona-2 hasta 200°C, tiene lugar una rápida descomposición en dióxido de carbono y etilén-diamina. Indudablemente, en la conversión de oxazolidinona-2 con ácido benzoico a 250°C, tiene lugar una reacción de la etilén-imina y el ácido. Por la memoria de la patente británica 466.270, se conocen reacciones similares.

20 A la vista de esta técnica anterior, no se podía haber previsto que pudieran reaccionar las oxazolidinonas con anhídridos de ácido a temperaturas a las cuales la formación de etilén-imina debe ser considerada como sustancialmente imposible.

25 De acuerdo con la memoria de la Patente sueca número 148.559, la oxazolidinona-2 se descompone a 100°C-300°C en etilén-imina y dióxido de carbono.

30 De acuerdo con la memoria de la patente U.S.A. número 2.806.839, se forma polietilén-imina cuando se calienta oxazolidinona-2, a presión reducida o normal. Sin embargo, de los ensayos descritos a continuación resulta evi-

273.62



dente que en las condiciones en que tiene lugar, de acuerdo con la invención, la preparación de las amidas polies-
ter, esta descomposición es tan pequeña que tendrá sola-
mente una muy pequeña influencia sobre la reacción, o nin-
5 guna en absoluto.

Se calentó una cantidad de 87 g. de oxazolidinona-2,
hasta 160^o-165^o C, en presencia de 2 g de fluoruro potási-
co como catalizador. La cantidad de CO₂ formado en el pro-
ceso, se muestra en la tabla siguiente.

10

<u>Tiempo en horas</u>	<u>Gramos de CO₂</u>	<u>% de descomposición</u>
2	2,17	4,7
5 $\frac{1}{2}$	4,03	9,2
24	16,48	37,5
48	36,30	82,5

15

Debido a que el procedimiento de acuerdo con la in-
vención se realiza siempre en presencia de un diluyente,
este ensayo de descomposición se repitió con una mezcla de
87 g de oxazolidinona-2, 87 g de nitrobenzono como dilu-
yente, y 2 g de fluoruro potásico como catalizador. De nue-
20 vo, se determinó la evolución de CO₂ por calentamiento has-
ta 160 - 165^oC.

25

<u>Tiempo en horas</u>	<u>Gramos de CO₂</u>	<u>% de descomposición</u>
2	0,80	1,8
5 $\frac{1}{2}$	1,85	4,2
24	7,33	16,7
48	14,84	33,7

Debido a que la duración media del procedimiento de
30 acuerdo con la invención es de 5 $\frac{1}{2}$ horas, se desprende de

273262



los datos anteriores que la descomposición de oxazolidinona-2 en etilén-imina y dióxido de carbono, no puede jugar un papel apreciable en la presente esterificación. Además, tiene lugar también la reacción de un uretano no cíclico con un anhídrido de ácido, y en relación con esto resulta evidente que queda excluida la formación de una imina cíclica. Así, por ejemplo, podría hacerse reaccionar cuantitativamente carbamato de isopropil-N-fenilo, con anhídrido acético a 140^o-150^oC para dar acetanilida y acetato de isopropilo.

Ejemplo I

En un matraz provisto con un agitador y un termómetro, se introducen 44 g de oxazolidinona-2 (0,5 moles), 50 g. de anhídrido succínico (0,5 moles), y un catalizador consistente en 2,5 g. de fluoruro potásico 2 aq. y 1 g de bromuro de litio.

Se calienta la mezcla, por agitación, hasta 180^oC, a cuya temperatura ocurre un desprendimiento espontáneo de CO₂. El curso de la conversión se comprueba determinando el índice de acidez de vez en cuando. Al cabo de 1 $\frac{1}{2}$ horas éste es 93, después de 2 $\frac{1}{2}$ horas 27, después de 3 horas, 13,5, después de 3 $\frac{1}{2}$ horas, 3,7, después de 4 horas, 2,3, y después de 4 $\frac{1}{2}$ horas, 1,4. El producto de reacción con índice de acidez 1,4, es una amida poliéster muy viscosa, con un color débilmente amarillo. Al enfriamiento hasta la temperatura ambiente, el policondensado solidifica y forma un producto cristalino prácticamente blanco. Posee un intervalo de fusión y a 90^oC, ha fundido para dar de nuevo un líquido transparente.



273262

Ejemplo II

De una manera similar a la del Ejemplo I, se realiza una policondensación con 54,4 g de oxazolidinona-2 (0,625 moles) y 92,5 g de anhídrido ftálico (0,625 moles) y 3 g de cloruro potásico.

La temperatura de reacción es 180°C-185°C. Después de 8 horas, ha tenido lugar una pérdida de peso de 26 g.; el índice de acidez es 7,8. Por enfriamiento hasta la temperatura ambiente, se obtiene una resina muy viscosa, de color amarillo débil, la cual cristaliza lentamente en una masa cristalina sustancialmente blanca. Esta sustancia tiene un punto de reblandecimiento de aproximadamente 75°C. A 137°C ha fundido por completo.

Ejemplo III

Se prepara una amida poliéster, en la cual la relación de grupos amida y ester es aproximadamente 20 : 1, partiendo de 100 g. de carbonato de etileno (1,136 moles), 10 g. de oxazolidinona-2 (0,115 moles), 185 g de anhídrido ftálico (1,25 moles), y 5 g. de un catalizador consistente en una mezcla (8:1) de cloruro de litio y cloruro potásico.

Después de calentar hasta 185°C durante $3\frac{1}{2}$ horas, ha escapado sustancialmente la cantidad calculada de CO₂, obteniéndose una amida poliéster débilmente amarilla, la cual solidifica por enfriamiento hasta la temperatura ambiente. Este producto tiene un índice de acidez de 12,1; el punto de reblandecimiento es 45°C y el intervalo de fusión 61°C-62°C.

Ejemplo IV

En un recipiente de reacción abierto, se calientan,

273262



con agitación, 55 g. de oxazolidinona-2 (0,625 moles),
55 g. de carbonato de glicol (0,625 moles), 125 g. de an-
hidrido succínico (1,25 moles), y 10 g de una solución al
5 50% de bromuro de litio en agua. La reacción empieza a
aproximadamente 140°C. El agua del catalizador se expulsa
por medio del desprendimiento de CO₂. La temperatura se
eleva en una hora aproximadamente, hasta 190°C. La amida
poliéster así obtenida es un líquido viscoso de color ama-
rillo pajizo., con un índice de acidez de 25.

10

Ejemplo V

De manera similar se prepara una amida poliéster de
color amarillo claro a partir de 146 g. de anhídrido ftá-
lico, 22,5 g. de disulfito de pentaeritrita, 70 g de oxa-
15 zolidinona-2, y 5 g de bromuro de litio. La temperatura
de reacción es 175°C, mientras que el periodo de reacción
es 4 $\frac{1}{2}$ horas. El índice de acidez de la amida poliéster es
10,1.

20

Ejemplo VI

De una manera similar se prepara una amida polies-
ter de color amarillo claro a partir de 100 g. de 5-metilo
xazolidinona-2, 146,5 g. de anhídrido ftálico y 5 g. de
bromuro de litio. La temperatura de conversión fué de 190°C
25 el periodo de reacción de 6 $\frac{1}{2}$ horas, mientras que el índice
de acidez es de 38.

30

Esta solicitud, que correspondé a la presentada en
Holanda, con fecha 28 de Diciembre de 1960, bajo el núme-
ro 259.504, se acoge a los beneficios del artículo 51 del
vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



N O T A

273202

5 Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1ª.- Un procedimiento para la preparación de amidas poliéster, caracterizado porque se hacen reaccionar anhídridos de ácidos dibásicos o polibásicos, en presencia de catalizadores usuales, y a una temperatura de 120º-190ºC, con uretanos cíclicos, y si se desea, uno o más agentes de enlace reticulado usuales.

15 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 1, caracterizado porque los agentes de enlace reticulado utilizados son ésteres cíclicos de dioles alifáticos y ácidos inorgánicos polibásicos, que contienen más de un heterociclo.

20 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con los puntos 1 o 2, caracterizado porque se utiliza como uretano cíclico oxazolidinona-2.

4ª.- Un procedimiento para la preparación de amidas poliéster.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

25 Esta Memoria consta de once hojas escritas a máqui-



273262

na por una sola de sus caras.

Madrid,

29 MAY. 1962

P.A.
Alberto de Elzabura
Por Poder

JVM.