

1 AGO. 1964

P- 26.596

(1.198)



3 02 723

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

CERTIFICADO DE ADICION

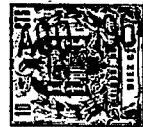
en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de CHEMISCHE WERKE WITTEN GESELLSCHAFT MIT
BESCHRANKTER HAFTUNG, entidad alemana, establecida en Post-
fach 107, Witten/Ruhr, República Federal Alemana, por:
" MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL "
nº 287.333, exp. el 30-4-63, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRE-
PARACION DE ESTERAMIDAS DE ACIDOS DICARBOXILICOS AROMATICOS "

Según la Patente principal nº 287.333 se preparan
las amidas de éster de ácidos dicarboxílicos aromáticos car-
bocíclicos, de forma tal que se hacen reaccionar a tempera -
turas entre 0 y 150°C, preferiblemente entre 60 y 100°C, los
5 ésteres metil-fenilícos de los ácidos dicarboxílicos aromáti-
cos, carbocíclicos, con amoníaco o mono-o diaminas primarias
o secundarias, preferiblemente en cantidades equivalentes, en
disolventes orgánicos indiferentes, preferiblemente hidrocar-
buros aromáticos. Se pueden preparar también las esteramidas
10 de ácidos dicarboxílicos aromáticos carbocíclicos, según la



patente principal si se emplean para la reacción, en lu -
gar de los ésteres metil-fenílicos de dichos ácidos, o
junto a éstos, los ésteres-metilarílicos, cuyo resto arí
lico se deriva de fenoles y/o naftoles substituídos con
5 uno o varios grupos alcoholo y/o aralcoholo, pudiendo ser
empleados los ésteres metil-arílicos solos o en mezcla
conjunta.

Se encontró ahora que según la forma de trabajo
descrita en la patente principal se pueden preparar este-
10 ramidas alcohílicas de ácidos dicarboxílicos aromáticos
carbocíclicos con grupos carboxilo en posiciones meta y
para-, si, en lugar de los ésteres metil-arílicos de es-
tos ácidos se emplean ésteres alcohol-arílicos, cuyo gru
po alcoholo se deriva de alcanoles de 2 a 5 átomos de car
15 bono.

La preparación de los ésteres alcohol-arílicos
de ácidos dicarboxílicos aromáticos carbocíclicos a em -
plear según el invento, tiene lugar preferiblemente de
forma que se calientan a temperaturas por encima de 160°C
20 ésteres dialcohílicos de éstos ácidos y de alcanoles con
2 a 5 átomos de carbono, con fenoles o naftoles que pue-
den estar substituídos con grupos alcoholo o aralcoholo,
preferiblemente en cantidades equivalentes en presencia
de catalizadores de transesterificación, con separación
25 por destilación del alcohol resultante, y se obtiene pu-
ro, por destilación o cristalización el éster alcohol-
arílico. Se lleva al éster dialcohílico no reaccionado y
a los ésteres diarílicos producidos como producto secunda
rio, de retorno a la fase de transesterificación.

30 El grupo alcohílico de los ésteres alcohol-arí



licos a emplear según el invento se pueden derivar de alcoholes, con 2 a 5 átomos de carbono, monovalentes lineales o ramificados, saturados, por ejemplo etanol, propanol, butanol, 2-metilpropanol, etc.

5 Como cuerpos básicos de los grupos arílicos se consideran fenoles o naftoles monovalentes, substituídos en su caso por uno o varios grupos alcohol-o aralcohilo, por ejemplo fenol, cresoles o xilenoles isómeros, butilfenoles, octilfenoles, bencilfenoles, naftoles isómeros,
10 etc.

 Como ácidos dicarboxílicos en el sentido del presente invento hay que nombrar: ácidos iso-y tereftálicos, ácidos difenildicarboxílicos isómeros y ácidos iso-y tereftálicos substituídos una o dos veces en el núcleo, tales como el ácido 5-cloroisoftálico, el ácido metiltereftálico, el ácido 2,5-diclorotereftálico, etc.

 La amidación selectiva de los grupos esterarílicos puede tener lugar por reacción del ester alcoholarílico de los referidos ácidos dicarboxílicos con amoníaco, mono-o diaminas primarias o secundarias, alifáticas, aromáticas o heterocíclicas. Son ejemplos: las aminas alcohólicas primarias con 8 a 18 átomos de carbono, diaminas tales como etilendiamina, hexametilendiamina o xililendiamina, morfolina y otras.

25 Bajo las condiciones de reacción arriba citadas, reacciona sorprendentemente solamente el grupo esterarílico con la amina. El grupo ester alcoholílico no es atacado entonces. Los rendimientos en esteramidadas alcohólicas son generalmente prácticamente cuantitativos.

30 Los componenetes fenólicos liberados en la amidación se

302723



pueden recuperar fácilmente y ser utilizados de nuevo para la transesterificación de un éster dialcohílico de ácido dicarboxílico en un éster alcohol-arílico. Ya que no resulta ningún producto secundario sin valor, el procedimiento trabaja de forma extraordinariamente económica.

Las esteramidas preparadas según el invento se pueden utilizar en forma de por sí conocida, por ejemplo para la preparación de espesadores para grasas lubricantes y como productos básicos para la preparación de productos de policondensación.

Ejemplo 1: Se calienta, hasta temperatura de reflujo, una solución de 14,9 partes en peso de tereftalato fenil-butílico (0,05 moles) en 50 ml de benzol y se añade en porciones, repartidas en un espacio de 20 minutos, una solución de 13,5 partes en peso de estearilamina (0,05 moles) en 50 ml. de benzol, hirviendo largamente el disolvente. Después de finalizada la adición de la solución de amina se calienta la carga todavía una hora hasta 80°C. Al enfriar la solución en baño de hielo precipitan 14,0 partes en peso de éster butílico de la amida del ácido N-octadecil-tereftálico, F= 87°C. De las aguas madres concentradas se separan, al enfriar, otras 5,0 partes en peso de la esteramida, F = 86 a 87°C. El rendimiento supone el 80,5% del teórico. Después de la recristalización a partir de acetato butílico con adición de metanol el punto de fusión queda en 89°C. El índice de acidez es 0, el índice de saponificación 117 (calculado 119); %N = 3,3 (calculado 3,0).

302723



Ejemplo 2: Se hacen reaccionar, como se describe en el ejemplo 1, 13,5 partes en peso de isoftalato fenil-etílico (0,05 moles) disueltas en 50 ml. de benzol, con 10,6 partes en peso de tetradecilamina (0,05 moles) en 50 ml. de benzol. El éster etílico de la amida del ácido N-tetradecilamidoisoftálico, que queda como residuo en rendimiento prácticamente cuantitativo, después de separar por destilación el fenol y el benzol, funde, después de recristalizar a partir de metanol, entre 56,5 y 58,0°C. El índice de acidez de la esteramida es 1, el índice de saponificación 139 (calculado 144); %N = 3,5 (calculado 3,6).

Ejemplo 3: A una solución de 181 partes en peso de tereftalato butil-fenílico (0,607 moles) en 500 partes en volumen de xilol se añade gota a gota, con agitación a 130°C durante una media hora en una atmósfera de nitrógeno, una solución de 33,4 partes en peso de hexametildiamina (0,288 moles) en 100 partes en volumen de xilol. Después de acabada la adición de la solución de amina se calienta todavía una hora hasta ebullición la solución clara en el refrigerador a reflujo, bajo nitrógeno. Entonces se enfría y se filtra con aspiración la esteramida cristalizada. Se calienta hasta ebullición con 400 partes en volumen de xilol, se enfría y se filtra con aspiración. Se repite todavía una vez esta operación de purificación. Después de secar a 75°C. se obtienen 133 partes en peso de N,N'-bis-(p-carbobutoxi benzoil)-hexa-metilendiamina, correspondientes al 88,2% de la teoría, referidas a la diamina empleada. El punto de fusión queda entre 191,5 y 192,0°C. Índice de acidez = 0,5 índice de saponificación =

302723



214 (calculado 214).

Ejemplo 4: Se disuelven 20,2 partes en peso de isoftalato etil-fenílico (0,075 moles) en 100 partes en volúmen de xilol. Se añade, repartida durante una media hora, una solución de 4,5 partes en peso de hexametenadiamina (0,038 moles), mientras que el xilol destila con reflujo. Después de acabada la adición de la solución de amina se mantiene la carga, todavía 2 horas, a 80°C. Al enfriar precipitan 10 10,0 partes en peso de N,N'-bis(m-carboetoxibenzoil)-hexametilendiamina incolora y cristalina, $F = 137-138^{\circ}\text{C}$. Se obtienen de las aguas madres, después de la separación por destilación del xilol y del fenol, por recristalización a partir de xilol, otras 7,3 partes en peso de la esteramida 15 de punto de fusión entre 137 y 139°C. El índice de acidez de la esteramida es de 1,1, el índice de saponificación de 236 (calculado 239); %N = 6,1 (calculado 6,0). El rendimiento de esteramida corresponde al 98,5% del teórico, referido al isoftalato etil-fenílico empleado.

20

Ejemplo 5: A una solución, hirviente, de 17,5 partes en peso de isoftalato etilfenílico (0,065 moles) en 100 partes en volúmen de benzol se añade gota a gota durante 40 minutos una solución de 5,65 partes en peso de morfolina 25 (0,065 moles). Subsiguientemente se mantiene la solución todavía 3 horas a 80°C. Con el tratamiento por destilación pasan, después de la separación por destilación del benzol, 5,3 partes en peso de fenol, correspondientes al 84% de la cantidad calculada. Entonces, después de un destilado de cabeza hasta 196°C y un torr, destilan 13,1 par 30

302725

1 AGO



tes en peso de morfólida del éster etílico del ácido isof-
tálico (correspondientes al 76,5% de la teoría), a 196-200°
C y 1 torr, como un aceite incoloro que no cristaliza.

5 Ejemplo 6: Se unen las soluciones de 156 partes en peso
de tereftalato butil-m-cresílico (0,5 moles) en 500 par -
tes en volúmen de xilol a 130°C y de 29 partes en peso de
hexametilendiamina (0,25 moles) en 100 partes en volúmen
de xilol y se calientan durante una hora hasta ebullición
10 con reflujo del xilol. Después de enfriar a la temperatu-
ra ambiente se filtra con aspiración la N,N'-bis-(p-car -
bobutoxi-benzoil) hexametilendiamina cristalizada, incolo
ra, se digiere con xilol caliente y después de enfriar se
filtra con aspiración de nuevo. Se obtienen 106 partes en
15 peso de la esteramida, correspondientes al 81% de la teo-
ría. Después de recristalización a partir de dimetil for-
mamida el punto de fusión queda entre 190 y 191°C. Índice
de saponificación = 209 (calculado 214).

La presente solicitud que corresponde a la pre-
20 sentada en la República Federal Alemana, con fecha 3 de
Agosto de 1963, bajo el nº C 30.617 IVb/12o, se acoge a
los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre
Propiedad Industrial.

302723



- N O T A -

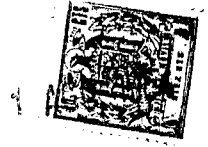
5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Certificado de Adición son los siguientes:

1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 287.333, o sea en un procedimiento para la preparación de esteramidas de ácidos dicarboxílicos aromáticos, carbocíclicos, con grupos carboxilo en posiciones meta o para, especialmente de los ácidos iso- y tereftálicos, por reacción de los ésteres metil-arílicos de los ácidos dicarboxílicos aromáticos carbocíclicos con amoníaco o mono-o diaminas primarias o secundarias, preferiblemente en cantidades equivalentes, en disolventes orgánicos indiferentes, preferiblemente hidrocarburos aromáticos, a temperaturas desde 0 a 150°C, especialmente entre 60 y 100°C, caracterizadas porque, en lugar de los ésteres metil-arílicos de dichos ácidos se emplean para la reacción ésteres alcohol-arílicos, cuyo resto alcohílico se deriva de alcanoles con 2 a 5 átomos de carbono saturados, de cadena lineal o ramificada, y cuyo resto arílico se deriva de fenol y/o de naftol y/o de fenoles y/o naftoles substituídos por uno o varios grupos alcohol y/o aralcoholo.

2.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 287.333.

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

2723



La presente Memoria consta de nueve hojas, es -
critas a máquina por una sola cara.

Madrid, 1 AGO. 1964

Alberto de Elizaburu
Por Poder
Albela

302723

PPR.
M. Oly