

346736

Memoria descriptiva

28 NOV 1967



para solicitar PATENTE DE INVENCION en España por 20 años

a nombre de GLANZSTOFF AG

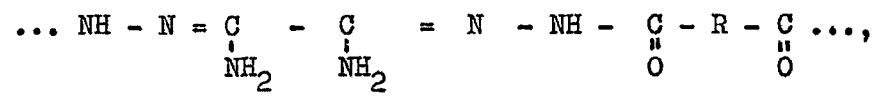
entidad / ~~de nacionalidad~~ alemana

**con domicilio en Glanzstoff-Haus, Wuppertal-Elberfeld, Repú--
blica Federal Alemana**

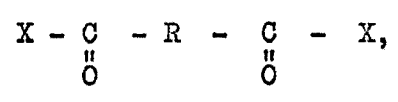
**por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIACILOXAMIDRA-
ZONAS", (Clase Internacional C08g)**



El objeto del invento es un procedimiento para la preparación de poliaciloxamidrazonas con las unidades recurrentes de la siguiente fórmula



5 que está caracterizado porque se hace reaccionar bis-amidrazona del ácido oxalíco en sistemas disolventes de una o dos fases, en presencia de aceptadores de ácidos, bajo agitación y eliminación del calor de reacción, a temperaturas de 0 a 150°C, con uno o varios halogenuros de ácido
10 dicarboxílico de la fórmula general



en la que R significa un radical alifático, saturado o insaturado, de cadena recta o ramificada, con 2 a 12 átomos de carbono; un radical cicloalifático, aralifático o aromá
15 tico, y X significa cloro o bromo, y se aísla el producto de reacción.

La formación de las poliaciloxamidrazonas se verifica por policondensación de los componentes de la reacción, con eliminación de halogenuro de hidrógeno. Como ejemplos de la preparación de los polímeros de halogenuros de
20 ácidos dicarboxílicos apropiados, se indicarán los diclo-

346736



5 ruros o dibromuros de los ácidos oxálico, adípico, sebá-
co, succínico, fumárico, glutárico, 1-4-ciclohexanodicar-
boxílico, homotereftálico, isoftálico, naftalenodicarboxí-
lico, el ácido p,p'-difenileterdicarboxílico y especialmen-
te el ácido tereftálico. Como aceptadores de ácido, que de-
berían estar presentes preferiblemente en estado disuelto,
son apropiados los materiales que fijan ácidos, usuales en
la técnica, tales como por ejemplo carbonato de sodio, bi-
carbonatos, piridina, trietilamina.

10 La policondensación de la bisamidrazona del áci-
do oxálico con los halogenuros de ácido dicarboxílico se
realiza de acuerdo con el invento en presencia de sistemas
disolventes de una fase o de dos fases. Este medio de reac-
ción hace posible y facilita un mezclado intenso, el ajust-
15 te de concentraciones de los componentes, así como el nece-
sario control de las temperaturas. El sistema disolvente
de una única fase y las fases individuales del sistema de
dos fases pueden contener solo un disolvente o una mezcla
de disolventes. Los disolventes que forman el sistema de
20 una única fase deben ser naturalmente disolventes inertes
para todos los componentes o participantes en la reacción.
Si se utiliza un sistema disolvente de dos fases en cali-
dad de medio de reacción, el disolvente o la mezcla de di-
solventes que forma una de las fases puede disolver espe-
25 cialmente a un componente de la reacción, mientras que el
otro disolvente o mezcla de disolventes que forma la otra
fase debería poder disolver sin embargo a ambos componen-
tes de la reacción. Sistemas disolventes de una única fase
apropiados los forman, por ejemplo, los siguientes disol-
30 ventes: triamida del ácido hexametilfosfórico, dimetilfor-

346736



2

5 mamida, N-metilpirrolidona y butirolactona. Sistemas de disolventes de dos fases apropiados son, por ejemplo, agua y tetracloruro de carbono, agua y éster etílico del ácido acético, solución acuosa de carbonato de sodio y tetrahidrofurano, tetracloruro de carbono y glicol, decalina y dimetilformamida, heptano y dimetilformamida, y ciclohexano y dimetilformamida.

10 Las temperaturas apropiadas para la realización de la policondensación se encuentran entre 0 y 150°C. Preferiblemente la temperatura de reacción debería ser de 10 a 60°C. La bisamidrazona del ácido oxálico, que se prepara por reacción de dicianógeno con hidrato de hidrazina, constituye una sustancia susceptible de oxidarse de forma relativamente fácil con coloración de pardo, una propiedad que perturba fuertemente la policondensación a temperaturas más altas. Además, cuando se utiliza una fase acuosa, los oligómeros que muestran grupos de halogenuros de ácido así como también los halogenuros de ácidos dicarboxílicos, siempre que sean algo solubles en agua, pueden experimentar una saponificación a temperaturas más altas, de forma que la reacción es interrumpida prematuramente. Además, ciertos disolventes utilizables para la reacción, por ejemplo glicoles, participan visiblemente, a temperaturas más altas, en la reacción con los halogenuros de ácido dicarboxílicos, de manera que, en este caso, en lugar de los polímeros con las unidades recurrentes antes reivindicadas, resultarían polímeros con grupos éster. A temperaturas por debajo de 0°C, los efectos negativos antes indicados aparecen en medida insignificante, pero la solubilidad de la bisamidrazona de ácido oxálico en los disolventes emplea-

15

20

25

30

346736



dos para ello disminuye de manera tan intensa que las cantidades necesarias para su disolución exigirían dimensiones extremadas.

5 La reacción entre la bisamidrazona del ácido oxálico y los halogenuros de ácidos dicarboxílicos transcurre en la mayor parte de los casos de manera relativamente rápida. En el caso de una policondensación en un sistema de una única fase es necesaria, por lo tanto, una agitación principalmente con el fin de evitar diferencias de concentración y acelerar la reacción. Naturalmente, cuando se trabaja en un sistema de dos fases, disminuye la velocidad de reacción, de manera que se debe activar el intercambio de materia entre ambas fases por agitación y eventualmente por adición de agente emulgente. Según la actividad del sistema de agitación escogido, el número de sus revoluciones deberá ser de unas 500 a 15000 por minuto. Como agentes emulgentes que se han de añadir son apropiados, por ejemplo, laurilsulfato de sodio, EMULPHOR EL e INTRASOL WL, que se emplean en cantidades de 0,1 a 1% en peso, referidas al agua.

10

15

20

Una característica adicional de la reacción es su carácter claramente exotérmico. Esto hace necesario que para el control de la temperatura de reacción no se pueda renunciar a una refrigeración. La refrigeración sirve también para la eliminación del calor de fricción que aparece posiblemente en una agitación. Para la eliminación del calor se pueden emplear los transmisores de frío materiales técnicamente usuales.

25

Usualmente, ya por razones económicas, se buscará evitar mayores excesos de un componente. Excesos pe-

30

346736



queños de un componente pueden ser utilizados sin ningun
inconveniente, ya que especialmente en sistemas de dos fa
ses un exceso pequeño de uno u otro de los componentes no
ejerce ninguna influencia indeseable sobre la policonden
sación. Las cantidades de aceptadores de ácido que se em
plean, se ajustan naturalmente de acuerdo con la cantidad
de halogenuro de hidrógeno que se separa durante la reacción
y que ha de ser neutralizado, la cual a su vez depende de
las cantidades en moles de los componentes de partida que
han de ser hechos reaccionar. Por mol de halogenuro de hi
drógeno que se libera se debe emplear por lo tanto al me
nos un equivalente de aceptador de ácido.

Uno de los modos posibles de policondensación
consiste en que se disuelven ambos componentes de la reac
ción conjuntamente en un disolvente orgánico inerte apro
piado o en varios disolventes orgánicos inertes miscibles
entre sí, y se realiza la policondensación en fase homogé
nea. Entre los disolventes que se pueden utilizar para ello,
por ejemplo triamida del ácido hexametilfosfórico, dimetil
formamida, N-metilpirrolidona y butirolactona, es especial
mente bien apropiada la triamida del ácido hexametilfosfó
rico, ya que es capaz de disolver comparativamente bien a
la bisamidrazona del ácido oxálico, que es soluble solo en
pocos disolventes y en medida relativamente pequeña. Acep
tadores de ácido apropiados, solubles en los disolventes
orgánicos indicados, son por ejemplo compuestos de nitró
geno orgánicos terciarios, tales como piridina y sus deri
vados metílicos (picolina) y trietilamina, etc. Aunque tam
bién se pueden emplear preferiblemente los aceptadores de
ácidos solubles en los sistemas de disolvente escogidos en

346736



20

5 cada caso, también se puede emplear para la fijación del halogenuro de hidrógeno que se ha separado en la reacción, aceptadores de ácido insolubles, por ejemplo carbonato de sodio y bicarbonatos alcalinos. En este caso, estos materiales son suspendidos en la fase orgánica en forma finamente dividida.

10 El consumo de disolventes es menor en la reacción de policondensación realizada en fase homogénea que en los modos de policondensación descritos más abajo. No obstante, las viscosidades o pesos moleculares que se pueden lograr con la misma no son tan altas como en los últimos. La policondensación en fase homogénea constituye por lo tanto un método preferido de preparación de poliaciloxamidrazonas, en las que no se debe sobrepasar un cierto peso molecular.

15 Una forma de realización preferida adicional del procedimiento de acuerdo con el invento, que permite la preparación de poliaciloxamidrazonas de peso molecular especialmente alto, consiste en utilizar en la realización de la policondensación dos disolventes inertes no miscibles entre si. Hay que suponer que en este caso la reacción tiene lugar ampliamente en la superficie de contacto límite. En esta forma de realización, una de las fases contiene un disolvente inerte para el halogenuro de ácido dicarboxílico, y la otra contiene el disolvente para la bisamidrazona del ácido oxálico. El aceptador de ácido está disuelto preferiblemente en el disolvente empleado para la bisamidrazona del ácido oxálico. Como disolventes para los halogenuros de ácido dicarboxílico son apropiados, por ejemplo, éster metílico del ácido acético, tetrahidrofurano, dioxano, he-

346736



xano, heptano, ciclohexano, decalina, cloroformo y tetra-
cloruro de carbono. Disolventes para la bisamidrazona del
ácido oxálico y el aceptador de ácido pueden ser: agua,
glicol, triamida del ácido hexametilfosfórico, dimetilfor-
5 mamida, N-metilpirrolidona y butirolactona. Los disolven-
tes indicados como ejemplos han de ser combinados natural-
mente, en cada caso, de manera que satisfagan la condición
de formar dos fases inmiscibles entre sí.

El aceptador de ácido puede ser disuelto también
10 en el disolvente en el que se encuentra el halogenuro de áci-
do dicarboxílico. Los aceptadores de ácido solubles en ta-
les disolventes orgánicos serían por ejemplo trietilamina
y piridina. Sin embargo, los pesos moleculares de los pro-
ductos que se pueden lograr de esta manera no son general-
15 mente tan altos como en el caso antes descrito.

Se ha mostrado que en este modo de policondensa-
ción es ventajosa una agitación especialmente intensa, even-
tualmente después de añadir un emulgente. Sistemas de agi-
tación de alto número de revoluciones, tales como por ejem-
20 plo el agitador de Kotthoff, el mezclador de Waring y el
Star-mix, o mezclador en estrella son especialmente bien
apropiados para este fin.

Una forma de realización de este modo del proce-
dimiento prevé que una de las dos fases consista en una so-
25 lución acuosa de la bisamidrazona y del aceptador de ácido.
Como aceptadores de ácido son especialmente apropiados en
este caso los bicarbonatos alcalinos. En ciertos casos, tam-
bién son aconsejables eventualmente como aceptadores de áci-
dos las bases fuertes. La aptitud de dichas sustancias pa-
30 ra ser utilizadas como aceptadores de ácidos hace necesario

346736



que los componentes que forman la fase orgánica y la fase acuosa sean lo más ampliamente insolubles entre sí que sea posible, para que se evite de esta manera una saponificación de los halogenuros de ácido dicarboxílico. La cuestión del empleo de bases fuertes o débiles como aceptadores de ácido, puede ser resuelta fácilmente sin embargo eventualmente mediante simples y sencillos ensayos.

Un nuevo modo adicional de policondensación preferido para la preparación de los polímeros está caracterizado porque se emplean, en calidad de disolventes, agua y un líquido orgánico miscible con agua, el cual es inerte con relación al halogenuro de ácido dicarboxílico y cuya miscibilidad con agua ha sido disminuida totalmente o en su mayor parte por adición de agentes de salificación.

Una de las dos fases consiste por lo tanto en una solución acuosa de bisamidrazona de ácido oxálico que contiene agente de salificación, y la otra consiste en una solución de un halogenuro de ácido dicarboxílico en un disolvente orgánico inerte. También en este caso el aceptador de ácido deberá estar disuelto preferiblemente en la fase en la que se encuentra la bisamidrazona del ácido oxálico. Como agentes de salificación son apropiadas todas las sales solubles en agua conocidas para semejante fin siempre que sean inertes con relación a los monómeros. Según el tipo del disolvente orgánico utilizado para la fase orgánica, ciertos aceptadores de ácido pueden asumir además simultáneamente la función del agente de salificación, tales como, por ejemplo, el carbonato de sodio. La elección apropiada de agentes de salificación y las cantidades necesarias de los mismos, que dependen de la miscibilidad con el agua

346736

28 NOV. 1968



del disolvente orgánico escogido, pueden ser determinadas para cada caso con facilidad de manera experimental. También para este modo del procedimiento se aconseja una agitación lo más intensa posible.

5 Esta forma de realización del procedimiento de acuerdo con el invento abre por lo tanto la posibilidad de emplear también disolventes miscibles entre sí, para la preparación de poliaciloxamidrazonas de pesos moleculares elevados. Con ello se amplía considerablemente la gama de
10 los disolventes que sirven para la disolución de los halogenuros de ácidos dicarboxílicos. Así, en calidad de disolventes para los halogenuros de ácidos dicarboxílicos se pueden emplear, por ejemplo: carbonato de glicol, carbonato de 1,2-dimetilglicol, tetrahidrofurano, ésterdietílico
15 del ácido oxálico, ésterdietílico del ácido malónico, y dioxano. Para este modo de trabajo, rico por lo tanto en posibilidades de combinación, se han acreditado especialmente bien los siguientes sistemas de dos fases:

	A	
	<u>1ª fase</u>	<u>2ª fase</u>
20 Disolvente:	Agua	Triamida del ácido hexametil fosfórico
Componentes de reacción:	Bisamidrazona del ácido oxálico	Cloruro de tereftaloilo
Aceptador de ácido:	Bicarbonato alcalino	-
Agente de salificación:	Sulfato de sodio	-

346736



B

	<u>1ª fase</u>	<u>2ª fase</u>
Disolvente:	Agua	Tetrahidrofurano
Componentes de reacción:	Bisamidrazona	Cloruro de tereftalato del ácido oxálico
5 Aceptador de ácido:	Carbonato de sodio -	
Agente de salificación:	Carbonato de sodio -	

Tal como ya se ha indicado, dentro del marco del invento se pueden preparar, según el modo de policondensación, poliaciloxamidrazonas de diferentes pesos moleculares. Los productos polímeros obtenidos poseían una viscosidad reducida $\eta_{red} = 0,4$ a $1,2$ (los valores medidos a 20°C se refieren a soluciones de polímero que, por cada 100 ml de ácido sulfúrico al 98%, contienen 1 g del polímero). Pueden encontrar utilización como materiales sintéticos y además de ello pueden ser convertidos por ciclo-deshidratación en poli-bis-(1,2,4-triazoles).

Los siguientes ejemplos explicarán aún más el procedimiento.

Ejemplo 1. Una solución, consistente en 2,9 g ($2,5 \times 10^{-2}$ moles) de oxal-bis-amidrazona, 4,2 g (5×10^{-2} moles) de bicarbonato de sodio, 1,5 g de laurilsulfato de sodio y 150 ml de agua, es calentada hasta 55-60°C y es añadida a un aparato mezclador (mezclador de Waring), cuya cuba o vaso es mantenida a 55°C. A 13×10^3 vueltas por

346736



minuto se añade a la fase acuosa una solución de 5,1 g de cloruro de tereftaloilo ($2,5 \times 10^{-2}$ moles) en 150 ml de tetracloruro de carbono secado. Después de un periodo de agitación de 6 minutos, el policondensado es separado por centrifugación, subsiguientemente es lavado con metanol, después con una solución al 3% de carbonato de sodio y finalmente con agua hasta quedar neutro, y es separado por centrifugación. Después de un último lavado con metanol, el producto es separado por filtración y es secado en la estufa secadora en vacío a 80°C ; subsiguientemente es desmenuzado y es secado ulteriormente bajo alto vacío. La viscosidad reducida del policondensado obtenido era de 0,74, medida a 20°C y con una concentración de 1 g de substancia/100 ml de ácido sulfúrico concentrado.

Ejemplo 2.- Una solución de 15,3 g ($7,5 \times 10^{-2}$ moles) de cloruro de tereftaloilo en 600 ml de éster etílico del ácido acético secado, es enfriada hasta 5°C en un vaso de vidrio de 3 litros en un baño de agua y hielo. Después de alcanzar esta temperatura, bajo vigorosa agitación con un agitador de Kothhoff con 1400 vueltas por minuto, una solución de 8,7 g ($7,5 \times 10^{-2}$ moles) de oxal-bis, amidrazona, 12,6 g (15×10^{-2} moles) de carbonato de sodio y 6 g de laurilsulfato de sodio en 600 ml de agua destilada, es añadida de una sola vez a la solución de éster de ácido acético. Después de un periodo de agitación de 10 minutos, en el cual además se enfría con solución acuosa de ácido acético, el policondensado fuertemente hinchado es separado por filtración, y es lavado con metanol, dos veces con agua y después de nuevo una vez con metanol. Los líquidos de lavado que permanecen en el polímero son separados por destilación azeo-

346736



trópica con ayuda de ligroína. El producto es secado en una estufa secadora de vacío a 80°C. La viscosidad reducida era de 1,07 a 20°C y una concentración de 1 g de sustancia/100 ml de ácido sulfúrico concentrado.

5 Ejemplo 3.- Una solución de 3,83 g ($2,5 \times 10^{-2}$ moles) de dicloruro de ácido fumárico en 200 ml de éster etílico del ácido acético secado, es enfriada hasta 10°C en un vaso de vidrio de 1 litro en un baño de agua y hielo. Después de esto, bajo vigorosa agitación con un agitador de Kotthoff con 1400 vueltas por minuto, una solución
10 de 2,9 g ($2,5 \times 10^{-2}$ moles) de bisamidrazona del ácido oxálico, 4,2 g (5×10^{-2} moles) de bicarbonato de sodio y 2 g de laurilsulfato de sodio en 200 ml de agua destilada es añadida de una sola vez a la solución de éster acético. Después
15 de un periodo de agitación de 10 minutos, con refrigeración continua, el policondensado es separado por filtración y es lavado, en primer lugar con metanol, después dos veces con agua, y finalmente de nuevo una vez con metanol. Los líquidos de lavado que permanecen en el polímero
20 son separados por su parte por destilación azeotrópica con ayuda de ligroína. El producto es secado a 80°C en la estufa secadora de vacío. La viscosidad reducida era de 0,45 a 20°C y una concentración de 1 g de sustancia/100 ml de ácido sulfúrico concentrado.

25 Ejemplo 4.- 5,1 g de cloruro de tereftaloilo ($2,5 \times 10^{-2}$ moles) son disueltos en 200 ml de tetrahydrofurano anhidro y son añadidos rápidamente bajo agitación en un aparato mezclador (de 13.000 vueltas por minuto), a

346736



la temperatura ambiente, a una solución de 2,9 g de bisamidrazona del ácido oxálico ($2,5 \times 10^{-2}$ moles) y 2,65 g de carbonato de sodio anhidro en 200 ml de agua. El polímero que precipita inmediatamente es separado por centrifugación, es lavado varias veces con agua y alcohol, y subsiguientemente es liberado de los líquidos de lavado por destilación azeotrópica con octano.

Después de secar bajo vacío, el polímero posee una viscosidad reducida de 1,04.

Ejemplo 5.- 0,58 g de bisamidrazona del ácido oxálico ($0,5 \times 10^{-2}$ moles) son disueltos a 40°C en 25 ml de triamida del ácido hexametilfosfórico (HMP) y 0,9 ml de piridina. A esto, bajo refrigeración con agua, se añade una solución de 1,02 g de cloruro de tereftaloilo ($0,5 \times 10^{-2}$ moles) en 5 ml de HMP. La mezcla homogénea de reacción es agitada durante 30 minutos y subsiguientemente es liberada de disolvente por destilación en vacío. Después de lavar varias veces con agua y alcohol, el polímero es secado en vacío. Su viscosidad reducida es de 0,58.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en República Federal Alemana, el 4 de Noviembre de 1.966, con el número G 48.367 IVd/39c, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

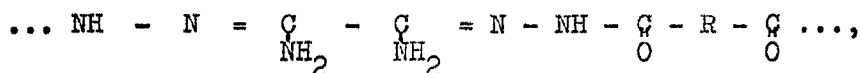
346736



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:

5

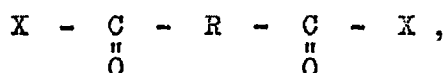
1.- Procedimiento para la preparación de poliaciloxamidrazonas con las unidades recurrentes de la siguiente fórmula



10

caracterizado porque se hace reaccionar bisamidrazona del ácido oxálico, en sistemas disolventes de una única fase o de dos fases, en presencia de aceptadores de ácido, bajo agitación y eliminación del calor de reacción, a temperaturas de 0 a 150°C, con uno o varios halogenuros de ácido dicarboxílico de la fórmula general

15



en la que R significa un radical alifático, saturado o insaturado, de cadena recta o ramificada, con 2 a 12 átomos de carbono, un radical cicloalifático, aralifático o aromático, y X significa cloro o bromo, y se aísla el producto de la reacción.

20

346736



2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se lleva a cabo la reacción en presencia de agentes emulgentes.

5 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como sistema disolvente de una única fase se emplea un disolvente orgánico inerte.

10 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como sistema disolvente de una única fase se utilizan varios disolventes orgánicos inertes miscibles entre sí.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 3 y 4, caracterizado porque como disolvente orgánico inerte se utiliza triamida del ácido hexametilfosfórico.

15 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como sistema disolvente de dos fases se utilizan dos disolventes inertes no miscibles entre sí.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque como disolvente para la bisamidrazona del ácido oxálico se utiliza agua.

20 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 6 y 7, caracterizado porque como aceptador de ácido se emplea una sal de reacción básica, que es soluble en agua.

25 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como sistema disolvente de dos fases se emplean agua y un líquido miscible con agua, que es inerte con relación al halogenuro de ácido dicarboxílico y cuya miscibilidad con agua ha sido disminuida totalmente o en su mayor parte por adición de agentes de salificación.

30 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque como agente de salificación se utilizan

346736

28 NOV



aceptadores de ácido.

11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque como agente de salificación y aceptador de ácidos se emplea carbonato de sodio.

5 12.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque como disolvente orgánico miscible con agua se utiliza triamida de ácido hexametilfosfórico, y como agente de salificación se utiliza sulfato de sodio.

10 13.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque como halogenuro de ácido dicarboxílico se utiliza cloruro de tereftaloilo.

14.- Procedimiento para la preparación de poliaciloxamidrazonas.

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

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid.

28 NOV 1964

P.A.

Alberca de Elizabeth
for [illegible]

24-11-67

PBG.

346736