

383526

P.- 45.650

POS.G.W.1295/4 Sp.

SECCION TECNICA

CLASIFICACION

CLASE C 08

SUBCLASE G

**Memoria descriptiva**



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de GLANZSTOFF AKTIENGESELLSCHAFT

entidad / ~~de nacionalidad~~ alemana

con domicilio en Glanzstoff-Haus, Wuppertal-Elberfeld, República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLITEREFTALOILOXALAMIDRAZONA".

(Clase Internacional C08g).

7.9.70



La patente alemana número P. 1595 774.1 concierne a un procedimiento para la preparación de poliaciloxalamidrazona, según el cual se hace reaccionar bisamidrazona de ácido oxálico en un sistema de disolvente de una o de dos fases en presencia de aceptadores de ácido, bajo agitación, a temperaturas entre 0 y 150°C, con dihalogenuros de ácidos dicarboxílicos. Como sistema de disolvente de dos fases se pueden utilizar, entre otros, agua y un líquido miscible con agua, que es inerte frente al dihalogenuro de ácido dicarboxílico y cuya miscibilidad con agua puede haber ser reducida en su totalidad o en su mayor parte por la adición de agentes de precipitación salina. Un medio de reacción apropiado de este tipo consta por ejemplo de tetrahidrofurano y agua con una adición de carbonato de sodio que conduce a la separación de fases. Por causa de su basicidad, el carbonato de sodio actúa al mismo tiempo como aceptador de ácido.

Las poliaciloxalamidrazonas preparadas de acuerdo con el procedimiento de la patente tienen, según el tipo de las sustancias de partida utilizadas, viscosidades reducidas de 0,5 hasta 2,5 (medidas en una solución de 1 g de polímero en 100 ml de lejía de potasa al 10%, a 20°C).

La solicitud de patente alemana de adición nº P 17 20 872.9 concierne a la reacción de bisamidrazona de ácido oxálico con halogenuros de ácido dicarboxílico a temperaturas entre 0 y 60°C en una mezcla de agua y tetrahidrofurano muy puro en una proporción en volumen de 3:1 hasta 1:3, preferiblemente 2:1 hasta 1:1, con adición de 3 hasta 15% en peso de cloruro de sodio o sulfato de sodio (cantidades referidas al agua) en calidad de agente de



10

precipitación salina o de carbonato o bicarbonato alcalino en calidad de aceptador de ácido. Las poliaciloxalamidrazonas preparadas de acuerdo con el procedimiento de esta patente de adición tienen, según el tipo de las sustancias de partida utilizadas, viscosidades reducidas de 3,3 hasta 5,4 (medidas en una solución de 1 g de polímero en 100 ml de lejía de potasa al 10% a 20°C).

Se ha encontrado ahora que se obtienen politereftaloiloxalamidrazonas con viscosidad más elevada, si se lleva a cabo la reacción de bisamidrazona de ácido oxálico y de cloruro de tereftaloilo a temperaturas entre 0 y 60°C en una mezcla de agua y tetrahidrofurano muy puro en una proporción en volumen de 2:1 hasta 1:2, con adición de 7,5 hasta 30% en peso de cloruro de litio o sulfato de litio (cantidades referidas al agua) en calidad de agente de precipitación salina, y carbonato o bicarbonato alcalino en calidad de aceptador de ácido.

Para el logro de politereftaloiloxalamidrazonas con viscosidades más elevadas es esencial en primer lugar la utilización de tetrahidrofurano muy puro. El grado de pureza necesario para la realización del procedimiento se logra en el laboratorio por destilación de tetrahidrofurano, que había sido tratado previamente con hidróxido de potasio sólido, sobre borohidruro de sodio o permanganato de potasio. Un producto de esta pureza se conserva convenientemente bajo desoxo-nitrógeno hasta la utilización.

En calidad de aceptador para los ácidos que se liberan durante la reacción son apropiados bicarbonatos alcalinos y especialmente carbonatos alcalinos.

7.9.70

- 3 -

323526



Para el buen éxito del procedimiento de acuerdo con el invento es decisivo además la conservación de las proporciones cuantitativas indicadas de tetrahidrofurano y agua por un lado y del agente de precipitación salino por otro lado. Dentro de los límites arriba indicados son especialmente apropiados sistemas de disolventes a base de tetrahidrofurano y agua en la proporción en volumen de 3:2 hasta 1:1, que contienen 10 hasta 25% en peso de cloruro de litio o sulfato de litio (cantidades referidas al agua) en calidad de agente de precipitación salina y carbonato de sodio o carbonato de potasio en calidad de aceptador de ácido. Las temperaturas en las policondensaciones deberán encontrarse preferiblemente entre 10 y 40°C. Como temperatura se ha de entender en este caso los máximos de temperatura que aparecen al comienzo de la reacción.

De acuerdo con el procedimiento del invento se pueden preparar politereftaloiloxalamidrazonas con viscosidades reducidas hasta de 12 (medidas en una solución de 1 g de polímero en 100 ml de una lejía de potasa al 10% a 20°C). Estas pueden ser disueltas en soluciones acuosas diluidas de hidróxido alcalino y pueden ser configurados en baños ácidos para formar hilos y láminas.

Ya es sabido llevar a cabo la reacción de bisamidrazona de ácido oxálico y halogenuros de ácido dicarbólico en un disolvente orgánico en presencia de cloruro de litio (M. Saga, T. Shono y K. Shinra, Kogyo Kagaku Zasshi 69 (1966), 2225; véase también Polymer Letters 1966, 869). Las poliaciloxalamidrazonas susceptibles de ser preparadas de acuerdo con este procedimiento poseen, sin embargo, pesos moleculares esencialmente más bajos. Por ejem



5 plo, en la reacción de bisamidrazona de ácido oxálico con  
cloruro de tereftaloilo en dimetilacetamida, N-metil-pirro-  
lidina o triamida de ácido hexametilfosfórico en presencia  
de 5% de cloruro de litio, se obtienen politereftaloiloxa-  
lamidrazonas con viscosidades inherentes de solamente 0,20  
hasta 0,76. Tal como se desprende de ensayos de estos au-  
tores, la adición de cloruro de litio - por ejemplo en --  
triamida de ácido hexametilfosfórico - no muestra ningún  
efecto acrecentador de la viscosidad. Un ensayo comparati-  
10 vo, que se llevó a cabo sin adición de cloruro de litio,  
proporcionó incluso un producto con viscosidad algo más  
elevada (locus. citatus. Tabla 1, ensayos 5 y 6). Por lo  
tanto, no era previsible que el cloruro de litio y el sul-  
fato de litio mostrasen dicho efecto acrecentador de la -  
15 viscosidad en la condensación en superficies de contacto.

En comparación con los procedimientos cono-  
cidos, el procedimiento de acuerdo con el invento se carac-  
teriza porque hace posible la preparación de politerefta-  
loixalamidrazonas de peso molecular muy elevado. La solu-  
20 bilidad de bisamidrazona de ácido oxálico en la fase de -  
cloruro de litio acuosa es casi tres veces mayor que en la  
fase acuosa utilizada hasta ahora en la condensación en su-  
perficies de contacto de poliaciloxalamidrazona. Otra ven-  
taja más del procedimiento de acuerdo con el invento con-  
25 siste por lo tanto en que en la misma cantidad de agentes  
de fases con ayuda de cloruro de litio se puede hacer --  
reaccionar ahora la cantidad triple de bisamidrazona de -  
ácido oxálico con cloruro de terftaloilo.

30 El procedimiento es explicado con detalle  
mediante ejemplos.

10 SEP 1970



5 Ejemplo 1.- Una solución de 112,4 g (2,65 moles) de cloruro de litio y 17,4 g (150 milimoles) de bisamidrazona de ácido oxálico en 500 ml de agua destilada exenta de oxígeno y una solución de 15,9 g (150 milimoles) de carbonato de sodio en 250 ml de agua destilada exenta de oxígeno son llevadas a la temperatura ambiente, son reunidas mutuamente y son dispuestas previamente en el recipiente de agitación de un agitador de Kotthoff. Bajo intensa agitación ( $2,8 \times 10^3$  rpm) y enfriamiento con agua se añade una solución de 30,05 g (150 milimoles) de cloruro de tereftaloilo en 500 ml de tetrahidrofurano. Después de agitar durante 20 hasta 25 minutos está terminada la reacción. El policondensado es filtrado con succión en un filtro de succión, es lavado tres veces con agua y a continuación con metanol. El agua restante es eliminada desde el policondensado por destilación azeótropa con ligroína. El producto es secado en vacío a 60°C. La viscosidad reducida asciende a 11,3 (medida en una solución de 1 g de policondensado en 100 ml de lejía de potasa al 10%, a 20°C).

10

15

20

Ejemplos 2 hasta 15.- Los ejemplos 2 hasta 15 se llevan a cabo de la manera descrita en el Ejemplo 1. Las condiciones de ensayo y los resultados están recopilados en la siguiente tabla:

25

30

7.9.70

383526



- T A B L A -

| Ejemplo número | Monómero milimoles | Agua ml | Tetrahidrofurano ml. | Agente de precipitación salina g/100 ml de H <sub>2</sub> O | Aceptador de ácido                  | Red                                  |
|----------------|--------------------|---------|----------------------|---|-------------------------------------|--------------------------------------|
| 5              |                    |         |                      |   |                                     |                                      |
|                | 2                  | 75      | 750                  | 750   | LiCl 15g                            | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 9,5  |
|                | 3                  | 75      | 750                  | 500   | LiCl 15g                            | " 12,0                               |
|                | 4                  | 75      | 500                  | 1000  | LiCl 15g                            | " 9,3                                |
| 10             | 5                  | 75      | 750                  | 500   | LiCl 10g                            | " 8,6                                |
|                | 6                  | 75      | 750                  | 500   | LiCl 20g                            | " 11,1                               |
|                | 7                  | 150     | 750                  | 500   | LiCl 20g                            | " 10,2                               |
|                | 8                  | 225     | 750                  | 500   | LiCl 20g                            | " 8,2                                |
|                | 9                  | 225     | 750                  | 500   | LiCl 25g                            | " 7,8                                |
| 15             | 10                 | 75      | 750                  | 500   | LiCl 15g                            | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 10,2  |
|                | 11                 | 37,5    | 750                  | 500   | LiCl 15g                            | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 9,3  |
|                | 12                 | 150     | 750                  | 500   | LiCl 15g                            | NaHCO <sub>3</sub> 7,3               |
|                | 13                 | 75      | 750                  | 500   | LiCl 15g                            | KHCO <sub>3</sub> 7,1                |
|                | 14                 | 75      | 750                  | 500   | Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 15g | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 10,2 |
| 20             | 15                 | 75      | 750                  | 750   | Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 25g | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 8,4  |

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 9 de Octubre de 1969, bajo el N° P 19 50 907.0, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

383526



- REIVINDICACIONES -

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

10 1.- Procedimiento para la preparación de politereftaloiloxalamidrazona por reacción de bisamidrazona de ácido oxálico en un sistema de disolventes de dos fases en presencia de aceptadores de ácido bajo agitación y evacuación del calor de reacción a temperaturas de 0 hasta 60°C, con cloruro de tereftaloilo, caracterizado porque la  
15 reacción se lleva a cabo en una mezcla de agua y tetrahidrofurano muy puro en una proporción en volumen de 2:1 hasta 1:2 con adición de 7,5 hasta 30% en peso de cloruro de litio o sulfato de litio (cantidades referidas al agua) en calidad de agente de precipitación salina o carbonato o bicarbonato alcalino como aceptador de ácido.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en una mezcla de agua y tetrahidrofurano muy puro en una proporción en volumen de 3:2 hasta 1:1 con adición de 10 hasta 25% en peso de cloruro de litio en calidad de agente de precipitación salina y carbonato de sodio o de potasio en  
25 calidad de aceptador de ácido.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en una mezcla de agua y tetrahidrofurano muy puro en una proporción

30

7.9.70

383526



10

en volumen de 3:2 hasta 1:1 con adición de 10 hasta 25% en peso de sulfato de litio en calidad de agente de precipitación salina y carbonato de sodio o de potasio en calidad de aceptador de ácido.

5

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a temperaturas dentro del margen de 10 hasta 40°C.

5.- Procedimiento para la preparación de politereftaloiloxalamidrazona.

10

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

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

Madrid, 10 SEP. 1970

15

P.A.

Alberio de Elizaburu  
Por Poderes

7.9.70

MTI/.

- 9 -

383526