

423367

P - 56.569

Pos. A3GW 31678/A

A2 423367 770701

5 MAR. 1974

C07C 87/58

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.: <u>C07C</u>

para solicitar 1er. CERTIFICADO DE ADICION en ESPAÑA

A nombre de AKZO NV

entidad holandesa

Establecida en IJssellaan 82, Arnhem, Holanda

por: Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal Nº 413.226, solicitada el 31 de Marzo de 1973, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE META-FENILENDIAMINA Y PARA-FENILENDIAMINA"

(Clase Internacional C07c)

25.2.74

- 1 -

**POOR  
QUALITY**

La patente principal (Número 413.226) se refiere a un procedimiento de preparación de meta- y para-fenilendiamina. Se caracteriza porque se somete a diamida de ácido isoftálico o a diamida de ácido tereftálico a la degradación de Hofmann. Como es sabido, por degradación de Hofmann se entiende la reacción de amidas de ácidos carboxílicos con hipoclorito o con hipobromito. Conduce a la amina primaria con un átomo de carbono menos [Wallis y Lane, Org. Reactions 3, 267 (1946); Franzen, Chem. Ztg. 80, 3 (1956)]. Según la patente principal, la degradación de la diamida de ácido isoftálico o de la diamida de ácido tereftálico se realiza mezclando la suspensión acuosa de la diamida con una solución de hipohalogenito preparada separadamente, o se introduce halógeno en una suspensión acuosa alcalina o alcalino-térrica de la diamida, o se dispone previamente la diamida en la mitad de la cantidad estequiométrica necesaria de lejía, se introduce halógeno y, al término de la halogenación, se introduce el resto de la lejía. En este caso, en primer lugar se sustituye un átomo de hidrógeno del grupo amido por un átomo de halógeno. La N-halógeno-amida ácida resultante forma con el álcali una sal inestable, de cuyo anión se separa un átomo de halógeno. Con ello se forma un producto intermedio, éste, se transpone para formar el isocianato, el cual

finalmente se transforma en la amina bajo la acción del hidróxido. Con esta forma de realización de la reacción, la formación de la amina a partir de la amida tiene lugar en una reacción sin aislamiento del producto intermedio, no siendo separable ningún producto intermedio homogéneo en ningún momento durante el curso de la reacción. En la primera fase de la degradación de Hofmann, en la cual tiene lugar la formación de la N-halógeno-amida o de su sal de metal alcalino o alcalinotérreo, se presenta una mezcla heterogénea de hipohalogenito, de diamida que no ha reaccionado así como de monohalógeno-diamida y de dihalógeno diamida o de sales de éstas. Sin embargo, en esta etapa ya se inicia también la segunda fase de la degradación de Hofmann, a saber la transposición de los compuestos intermedios halogenados en la amida o la diamina. Las aminas están ahora aún expuestas al ataque del hipohalogenito. Esto influye de forma extraordinariamente desventajosa, toda vez que, por una parte, se consume el hipohalogenito que se necesita para la halogenación completa de la diamida que no ha reaccionado o que ha reaccionado sólo parcialmente, lo que conduce a un detrimento del rendimiento de la diamina, y por otra parte se forman productos de oxidación coloreados, indescables, como por ejemplo quinón-diimina, que dan lugar a una considerable disminución

de la calidad y del rendimiento de la diamina. La meta- y para-fenilen-diaminas brutas, que se pueden obtener según el procedimiento de la patente principal, constituyen una masa higroscópica, de color grisáceo a pardo oscuro, que huele débilmente a cloro o a bromo. Estos productos tienen que ser purificados.

Se ha encontrado ahora que en la degradación de Hofmann de diamida de ácido isoftálico o de diamida de ácido tereftálico según la patente principal (Número 413.226) se pueden evitar por completo los inconvenientes antes citados, si en una primera etapa del procedimiento se clora la diamida de ácido isoftálico o la diamida de ácido tereftálico en una suspensión acuosa diluida en ácido mineral, habiéndose de ajustar la dilución de la mezcla de reacción de forma que, hasta el final de la reacción, el cloruro de hidrógeno formado en la cloración permanezca disuelto de forma casi completa en la mezcla de reacción, y a continuación la N, N'-dicloro-diamida de ácido isoftálico o la N, N'-dicloro-diamida de ácido tereftálico así formadas se transforman en la meta- o para-fenilen-diamina por tratamiento con un hidróxido de metal alcalino o de metal alcalinotérreo.

De preferencia, la N, N'-dicloro-diamida formada en la primera etapa del procedimiento se separa

primero de la mezcla de reacción y sólo entonces se somete al tratamiento con un hidróxido de metal alcalino o de metal alcalinotérreo.

La N,N'-dicloro-diamida de ácido tereftálico que ha de ser preparada en la primera etapa del procedimiento según la invención, es un compuesto nuevo. Ciertamente la N,N'-dicloro-diamida de ácido isoftálico se describe ya en la memoria de la patente de los Estados Unidos nº 3.105.848, pero según el procedimiento allí publicado, según el que la diamida de ácido isoftálico es clorada en nitrobenzeno y en presencia de carbonato de sodio, en aquel compuesto se obtiene con un rendimiento de sólo 3,5 % de teórico. Por consiguiente, resultó sorprendente que se pueda obtener, con un rendimiento y una pureza muy elevados y con duración breve de la cloración, tanto la N,N'-dicloro-diamida de ácido tereftálico como también la N,N'-dicloro-diamida de ácido isoftálico por cloración de las correspondientes diamidas en un medio acuoso, y en ácido mineral, en ausencia de un disolvente inerte y de un aceptador de cloruro de hidrógeno. Resultó sorprendente además, el hecho de que las dicloro-diamidas puras obtenidas de esta forma se puedan transformar por tratamiento con hidróxidos ya a temperatura ambiente en solución incolora, en las correspondientes diaminas las cuales son obteni-

bles ahora con una pureza extraordinaria y una estabilidad sorprendentemente buena.

Como medio acuoso en ácido mineral son adecuados, por ejemplo, los ácidos clorhídrico, sulfúrico y fosfórico acuosos diluidos.

De preferencia, en la primera etapa del procedimiento según la invención se parte de una suspensión neutra de las amidas, disolviéndose en la mezcla de reacción el cloruro de hidrógeno formado como subproducto en la cloración y con ello teniendo lugar la reacción en un medio acuoso y en ácido clorhídrico diluido. Preferentemente se partirá además de suspensiones diluidas acuosas en ácido clorhídrico o en ácido sulfúrico de la amida.

El rendimiento y la velocidad de cloración dependen fuertemente de la concentración de ácido en la mezcla de reacción. Puesto que la concentración de ácido de la mezcla de reacción aumenta continuamente en el curso de la cloración por el cloruro de hidrógeno que queda libre, se retrasa la velocidad de cloración a medida que progresa la reacción. Si se parte de ácidos fuertemente concentrados, por ejemplo de ácido sulfúrico al 50 por ciento en peso o de ácido clorhídrico al 25 por ciento en peso, se logran sólo rendimientos bajos. Por ejemplo, en ácido clorhídrico

o en ácido sulfúrico concentrados no tiene lugar de ninguna forma ninguna transformación. Cuando la concentración de ácido en la mezcla de reacción sobrepasa un valor determinado, se retrasa rápidamente la reacción. Esta concentración máxima de ácido, que no hay que sobrepasar, es específica para cada uno de los ácidos numerables previamente dispuestos y depende además de la temperatura de reacción y de la presión de reacción. Se ha encontrado, que esta concentración se presenta cuando el cloruro de hidrógeno formado en el curso de la cloración ya no puede ser disuelto por completo en la mezcla de reacción, esto es, cuando en las condiciones de la reacción se hubiera sobrepasado la concentración de saturación del cloruro de hidrógeno en la mezcla de reacción. Puesto que la cantidad de cloruro de hidrógeno que queda libre en la cloración puede calcularse a partir de la cantidad de la amida empleada, convenientemente hay que regular en consecuencia la dilución de la mezcla de reacción ya en la elección del medio de reacción. Evidentemente la mezcla de reacción puede ser diluida también en el curso de la reacción, con agua o con un ácido mineral diluido.

La cloración de la diamida de ácido tereftálico y de la diamida de ácido isoftálico transcurre exotérmicamente. El procedimiento según la invención

se lleva a cabo a temperaturas desde 0 hasta 100°C. El empleo de temperaturas superiores es desventajoso por cuanto, en estas condiciones se forman cantidades considerables de ácido tereftálico o de ácido isoftálico por hidrólisis. Por razones económicas, la cloración se lleva a cabo de preferencia a 0 hasta 60°C, pudiéndose eliminar el calor de reacción mediante refrigeración con agua.

La cloración se puede llevar a cabo tanto a presión normal como también a presión elevada. Ciertamente con una presión de cloro creciente disminuye el tiempo de reacción necesario, pero por razones económicas, el intervalo de presiones de cloro preferido está entre 1 y 20 atmósferas absolutas. De modo correspondiente a las condiciones de presión y de temperatura elegidas se emplea cloro líquido o gaseoso.

Puesto que según la invención la cloración se realiza en fase heterogénea, hay que procurar una buena homogeneización de la suspensión. La dilución de la mezcla de reacción se deberá ajustar por lo menos de forma que se pueda agitar la misma sin dificultad o que se pueda homogeneizar de alguna otra forma. La dilución de la carga de reacción es de aproximadamente 20-400 g de diamida por litro de agua o de ácido mineral acuoso, lo que corresponde a una concentración de aproximadamente

0,1 a 2,5 moles de amida por litro de agua o de ácido mineral acuoso.

Manteniendo las condiciones citadas del procedimiento, la cloración está terminada después de  
5 2 a 60 minutos aproximadamente. La amida se transforma, de modo prácticamente cuantitativo, en la N,N'-dicloro-diamida, sin que se produzca entretanto una solución. La suspensión existente después de terminada la cloración contiene como sustancia sólida únicamente la N,N'-  
10 -dicloro-diamida de ácido tereftálico o la N,N'-dicloro-diamida de ácido isoftálico. Los productos pueden ser separados en forma sencillísima, por ejemplo, por filtración o por centrifugación. Después del lavado, por ejemplo con agua fría, y del secado, por ejemplo a 70°C  
15 en vacío, éstos se obtienen con la mayor pureza, y pueden ser empleadas inmediatamente en la segunda etapa del procedimiento según la invención.

En la segunda etapa del procedimiento según la invención, la N,N'-dicloro-diamida de ácido  
20 isoftálico o la N,N'-dicloro-diamida de ácido tereftálico se transforman en la meta-fenilen-diamina o en la para-fenilen-diamina con un hidróxido de metal alcalino o con un hidróxido de metal alcalinotérreo. Esto se efectúa disolviendo o suspendiendo la N,N'-di-  
25 cloro-diamida en un hidróxido, de preferencia acuoso,

y calentando. Como hidróxidos son adecuados todos los hidróxidos de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos, pero por razones económicas se da la preferencia al hidróxido de sodio y al hidróxido de calcio. El  
5 hidróxido se emplea de preferencia en cantidad estequiométrica. No es ni necesario ni conveniente emplear un exceso de hidróxido.

La reacción de la N,N'-dicloro-diamida tiene lugar convenientemente a temperaturas en el intervalo desde 20 hasta 95°C, de preferencia desde 30  
10 hasta 80°C. Sin embargo, en el procedimiento según la invención se pueden emplear para la transposición temperaturas inferiores y concentraciones superiores a las de la etapa correspondiente de la patente principal.  
15 De preferencia se emplean soluciones o suspensiones de N,N'-dicloro-diamida al 5 hasta 45 por ciento en peso.

El aislamiento de las diaminas desde la mezcla de reacción se puede realizar por extracción con cloroformo, 1,2-dicloroetano u otro disolvente. Sin  
20 embargo, las diaminas se forman en la mezcla de reacción con un grado de pureza tal que pueden también ser separadas por cristalización fraccionada. Como otras posibilidades de separación se ofrecen la precipitación de las aminas con ácido sulfúrico o con ácido clorhídrico,  
25 en forma de sales.

La reacción de transposición es fuertemente exotérmica y se lleva a cabo de preferencia adiabáticamente. Con elevadas concentraciones de partida de N,N'-dicloro-diamida de ácido tereftálico, si a consecuencia del elevado desprendimiento de calor ya no es posible un modo de realización adiabático se puede llevar a cabo la reacción con refrigeración por evaporación (por ejemplo, con cloruro de metileno como agente de evaporación).

El procedimiento según la invención representa una mejora con relación al procedimiento de la patente principal, por las siguientes razones:

En el procedimiento de la patente principal, para la formación del hipohalogenito y para el desdoblamiento del isocianato ya son necesarios teóricamente 4 equivalentes de hidróxido por grupo amido, por tanto en conjunto 8 equivalentes de hidróxido por mol de diamida de ácido tereftálico o de diamida de ácido isoftálico. Sin embargo, puesto que la selectividad respecto a la formación de diamina está favorecida por un exceso de hidróxido, en el procedimiento de la patente principal se emplea una proporción hidróxido/diamida de ácido isoftálico o de hidróxido/diamida de ácido tereftálico de desde 9 : 1 hasta 10 : 1 equivalentes. Por el contrario, en el procedimiento según

la invención se necesitan teóricamente sólo 6 equivalentes de hidróxido para un equivalente de diamida o de N,N'-dicloro-diamida. Además se comprobó, que ya con el empleo de una proporción molar estequiométrica se logran selectividades óptimas, por consiguiente en el procedimiento según la invención la proporción molar de hidróxido/N,N'-dicloro-diamida es de 6 : 1. Por consiguiente, ya por este motivo el procedimiento según la invención es más económico. Aparte de esto se distingue del procedimiento de la patente principal en que el rendimiento es más alto, en que se puede trabajar a mayor concentración, en el tratamiento de la mezcla de reacción es más sencillo y en que los compuestos obtenidos son esencialmente más puros y estables.

#### Ejemplos 1 a 8

Los siguientes Ejemplos 1 a 8 se refieren a la preparación de N,N'-dicloro-diamida de ácido tereftálico y de N,N'-dicloro-diamida de ácido isoftálico según la primera etapa del procedimiento de acuerdo con la invención.

#### Ejemplo 1

540 g (3,29 moles) de diamida de ácido

tereftálico se suspendieron en 10 litros de agua. En la suspensión se introdujeron durante 2 horas, con una agitación intensa, 4 g de cloro por minuto. Por ligera refrigeración se mantuvo la temperatura de reacción a 25°C.

5 La presión fue de 1,0 atmósferas absolutas. Después de ello se filtró la mezcla de reacción, el residuo se lavó con 2 litros de agua fría y se secó a 70°C en vacío. Se obtuvieron 755 g (98,4 % del teórico) de N,N'-dicloro-diamida de ácido tereftálico incolora.

10

### Ejemplo 2

32 g (0,195 moles) de diamida de ácido tereftálico se suspendieron en 0,6 litros de ácido clorhídrico al 17 por ciento en peso, en un autoclave de vidrio. Se añadieron 33 g de cloro a 6 atmósferas absolutas, con agitación y refrigeración a 25°C. Después de 8 minutos se había establecido en el autoclave una presión constante, por consiguiente la reacción se había terminado. La  
15 mezcla de reacción se sometió a tratamiento como en el  
20 Ejemplo 1. El rendimiento de N,N'-dicloro-diamida de ácido tereftálico pura fue de 44,2 g (97,2 % del teórico).

### Ejemplo 3

25

1200 g (7,317 moles) de diamida de ácido

tereftálico. se suspendieron en 7 litros de ácido clorhídrico al 17 por ciento en peso. En la suspensión se introdujeron a 25°C y en el curso de 30 minutos, 1100 g de cloro, de forma que la presión se mantuviese constante a 6 atmósferas absolutas. Después se trató a la mezcla de reacción en la forma descrita en el Ejemplo 1. El rendimiento fue de 1690 g (99,1 % del teórico) de N,N'-dicloro-diamida de ácido tereftálico.

10 Ejemplo 4

En una suspensión de 400 g (2,439 moles) de diamida de ácido tereftálico en 1 litro de ácido clorhídrico al 17 por ciento en peso se introdujeron, a presión normal y 55°C en un intervalo de 140 minutos, 360 g de cloro. El tratamiento de la mezcla de reacción se realiza como se ha descrito en el Ejemplo 1. El rendimiento de N,N'-dicloro-diamida de ácido tereftálico fue de 522 g (92 % del teórico).

20

Ejemplo 5

En una suspensión de 5 g (0,0305 moles) de diamida de ácido tereftálico en 200 ml de ácido sulfúrico acuoso al 10 por ciento se introdujeron con agi-

tación a presión normal y a una temperatura de 25°C durante 2 horas, aproximadamente 0,1 g de cloro por minuto. La N,N'-dicloro-diamida de ácido tereftálico se separó por filtración, se lavó con agua y se secó. El rendimiento fue de 6,94 g (97,7 % del teórico).

#### Ejemplo 6

64 g (0,39 moles) de diamida de ácido isoftálico se suspendieron en medio litro de ácido clorhídrico al 15 por ciento. Con agitación y a temperatura ambiente y presión normal, se introdujeron en la suspensión, en el intervalo de 3 horas, 90 g de cloro gaseoso. Después se filtró la mezcla de reacción, el residuo se lavó con agua fría y se secó. Se obtuvieron 90 g (99,0 % del teórico) de N,N'-dicloro-diamida de ácido isoftálico de punto de fusión 73,5 - 75°C.

#### Ejemplo 7

16,4 g (0,10 moles) de diamida de ácido tereftálico se suspendieron en 500 ml de ácido clorhídrico al 17 por ciento en peso y se calentaron a 34°C en un autoclave esmaltado. Después se añadieron, por medio de una cubeta de dosificación y con agitación in-



Los siguientes Ejemplos 9 a 13 se refieren a la preparación de meta-fenilen-diamina y para-fenilen-diamina a partir de N,N'-dicloro-diamida de ácido isoftálico o de N,N'-dicloro-diamida de ácido tereftálico, según la segunda etapa del procedimiento según la invención:

Ejemplo 9

10 En un matraz de 3 bocas de 2 litros se mezclaron con agitación bajo nitrógeno 100 g de N,N'-dicloro-diamida de ácido tereftálico (0,43 moles) con 1,2 litros de lejía de sosa (1200 g de agua, 105 g de NaOH) a 5°C, y después se calentó lentamente a 15°C. Con ello  
15 se formó una solución incolora transparente.

Entonces se calentó aún más la solución. A 35°C se inició la reacción exotérmica de transposición. En condiciones adiabáticas, la temperatura subió rápidamente más y alcanzó al cabo de unos 2 minutos 72°C. La  
20 solución, ahora ligeramente parduzca, se dejó durante 10 minutos más a esa temperatura, después se enfrió y se extrajo con cloroformo en atmósfera de nitrógeno. Del extracto se aislaron, después de la eliminación del  
25 cloroformo, 46 g de para-fenilen-diamina (99,0 % del teórico).

### Ejemplo 10

En un matraz de tres bocas de 2 litros,  
provisto de refrigerante de reflujo, se mezclaron con  
5 agitación 100 g de N,N'-dicloro-diamida de ácido tereftálico (0,43 moles) con 0,8 litros de lejía de sosa (800  
g de agua, 105 g de NaOH) a 5°C, después se calentó len-  
tamente a 15°C. Luego se añadieron con agitación inten-  
sa 400 ml de cloruro de metileno, de modo que se formó  
10 una emulsión. Se continuó calentando hasta 37°C, des-  
pués se retiró el baño de agua. La reacción se inició  
muy tumultuosamente, lo que era reconocible por el fuer-  
te reflujo de cloruro de metileno que se estableció.  
Después de unos 10 minutos se había terminado la reac-  
15 ción; se mantuvo durante 20 minutos más a 38°C, se eli-  
minó por evaporación el cloruro de metileno y después  
se aisló la para-fenilen-diamina en la forma indicada  
en el Ejemplo 9. Rendimiento: 45,3 g (97,5 % del teó-  
rico).

20

### Ejemplo 11

Análogamente al Ejemplo 9, se suspendie-  
ron 50 g de N,N'-dicloro-diamida de ácido tereftálico  
25 (0,215 moles) en 1 litro de agua y se mezclaron con agi-

tación 50 g de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (0,67 moles), con enfriamiento a 5°C. Luego esta mezcla se calentó, en un intervalo de 10 minutos, a 50°C y se dejó durante 20 minutos a esta temperatura, a continuación de lo cual se mantuvo durante otros 30 minutos a 70°C. La suspensión se filtró en caliente y el residuo de filtración se lavó posteriormente tres veces con 100 ml de agua caliente cada vez. Del filtrado y de las aguas de lavado reunidos se aisló la para-fenilen-diamina por extracción con cloroformo en la forma indicada en el Ejemplo 9. Rendimiento: 22 g de para-fenilen-diamina (94,7 % del teórico).

#### Ejemplo 12

15 100 g de N,N'-dicloro-diamida de ácido tereftálico (0,43 moles) en 1,2 litros de lejía de potasa (1200 g de agua, 145 g de KOH) se mezclaron con agitación a 5°C, se hicieron reaccionar y se sometieron a tratamiento de forma análoga a la del Ejemplo 9. Resultaron 45,2 g de para-fenilen-diamina (97,3% del teórico).

#### Ejemplo 13

25 Análogamente al Ejemplo 9, se mezclaron

con agitación 50 g de N,N'-diclorodiamida de ácido isoftálico (0,215 moles) en 800 ml de lejía de sosa (800 g de H<sub>2</sub>O, 52 g NaOH) a 5°C, y por medio de un baño de agua se calentaron a 35°C. Por el calor de reacción liberado subió la temperatura a 60°C en un intervalo de 4 minutos. El producto de reacción se mantuvo durante 15 minutos a esta temperatura y después (correspondientemente al Ejemplo 9) se aisló la meta-fenilendiamina. El rendimiento fue de 22,3 g (96,2% del teórico).

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 19 de Marzo de 1973, bajo el N<sup>o</sup>. P 23 13 496.5, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de 1er. Certificado de Adición en España, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal Nº 413.226, solicitada el 31 de Marzo de 1973, por: "Procedimiento para la preparación de meta-fenilendiamina y para-fenilendiamina",  
5 por degradación de Hofmann de diamida de ácido isoftálico o de diamida de ácido tereftálico, caracterizadas porque, en una primera etapa del procedimiento, la diamida de ácido isoftálico o la diamida de ácido tereftálico son cloradas en una suspensión diluida acuosa en  
10 ácido mineral, habiéndose de ajustar la dilución de la mezcla de reacción de forma tal que, hasta el final de la reacción, el cloruro de hidrógeno formado en la cloración permanezca disuelto casi completamente en la mezcla de reacción, y la N,N'-dicloro-diamida de ácido isoftálico o la N,N'-dicloro-diamida de ácido tereftálico  
15 así formadas, se transforman a continuación en la meta-fenilen-diamina o en la para-fenilen-diamina por tratamiento con un hidróxido de metal alcalino o un hidróxido de metal alcalinotérreo.

20 2ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque en la cloración se parte de una suspensión acuosa diluida neutra, en ácido clorhídrico o en ácido sulfúrico de la diamida.

25 3ª.- Mejoras según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizadas porque la cloración se lleva a

cabo a temperaturas desde 0 hasta 100°C, de preferencia desde 0 hasta 60°C.

4ª.- Mejoras según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizadas porque la cloración se lleva a cabo a presiones desde 1 hasta 20 atmósferas.

5 5ª.- Mejoras según las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizadas porque en la cloración, la dilución de la mezcla de reacción es de 20 hasta 400 g/l de diamida de ácido tereftálico o de diamida de ácido isoftálico.

10 6ª.- Mejoras según las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizadas porque en la segunda etapa del procedimiento se emplean temperaturas desde 20 hasta 95°C, de preferencia desde 30 hasta 80°C.

15 7ª.- Mejoras según las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizadas porque en la segunda etapa del procedimiento se utilizan soluciones o suspensiones de N,N'-dicloro-diamida al 5 hasta 45 por ciento en peso.

20 8ª.- Mejoras según las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizadas porque en la segunda etapa del procedimiento la proporción molar de hidróxido: N,N'-dicloro-diamida es de 6 : 1.

25 9ª.- Mejoras según las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizadas porque primero se separa de la mezcla de reacción la N,N'-dicloro-diamida resultante

de la primera etapa del procedimiento y sólo entonces se somete al tratamiento con un hidróxido de metal alcalino o un hidróxido de metal alcalinotérreo.

10<sup>a</sup>.- Mejoras introducidas en el objeto  
5 de la patente principal N<sup>o</sup> 413.226, solicitada el 31 de Marzo de 1973, por: "Procedimiento para la preparación de meta-fenilendiamina y para-fenilendiamina".

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

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

Madrid,

5 MAR. 1974

P. A.

Alberto de Eizaburu  
Por Fianza



27.2.74

BPD/.