

PATENTE ESPAÑOLA

MEMORIA

descriptiva sobre "Procedimiento para la obtención de polihidridos moldeables, de elevada molecularidad, del ácido aminico y derivados de los mismos, sustituidos terminalmente con carácter preferentemente cíclico"

POR

A. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft

DE

Frankfurt del Main,

Alemania

PATENTE DE INVENCION
=====FILM 1886
=====

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

sobre:

"Procedimiento para la obtención de poli-anhidridos
"moldeables, de elevada molecularidad, del ácido amínico y
"derivados de los mismos sustituidos terminalmente con
"caracter preferentemente básico".

=====

Solicitante: I.G. FARBEINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT,
domiciliada en Francfort del Main (Alemania)

=====

- Calentando ácidos amino-carboxílicos a temperatura elevada, se obtienen, bajo formación de poli-anhidridos, productos de condensación que, con tal de ser resistentes al calor, son susceptibles de alcanzar un peso molecular muy elevado. Substancias polimeras de este género se han obtenido v, gr. a partir del ácido 6-amino-hexánico (compárese v.Braun, Ber. 40, página 1840 (1907). Aun cuando ya por otra parte ha sido descubierto que los poli-anhidridos de este tipo pueden transformarse en estructuras moldeadas, especialmente hilos, con buenas propiedades, hasta ahora no era posible el aprovechamiento práctico de estas
- 5.
- 10.



15. substancias artificiales químicamente más próximas a las proteínicas, debido a que los ácidos amino-carboxílicos necesarios son difícilmente accesibles. Si bien para tal o cual producto se dispone de materia inicial en calidad y cantidad suficientes, también en estos casos el aislamiento de los ácidos amínicos y su depuración de los subproductos solubles en agua resulta complicado y tan costoso que supone una pérdida. Además, la reacción condensatoria no siempre se efectúa satisfactoriamente, lo que a veces se comprueba únicamente en la transformación de los productos en estructuras moldeadas.

20. La Sociedad solicitante acaba de descubrir que se puede llegar por vía relativamente sencilla y segura a polímeros de mucha valía de la mencionada especie o similares y que en especial se pueden alcanzar también derivados sustituidos terminalmente si, en lugar de condensar como hasta ahora, los ácidos amínicos a temperatura elevada con desprendimiento de agua se calientan los anhídridos monomeros (lactamas) de ácidos amínicos, obtenibles de diferentes maneras, con una cadena de a lo menos 5 átomos de carbono entre el grupo carboxílico y el amínico tanto tiempo y de preferencia en presencia de cantidades relativamente pequeñas de agentes reaccionales adecuados , hasta que se haya producido la polimerización.

35. Esta polimerización que se debe realizar en estado fundido, eventualmente también en presencia de disolventes como amidas o fenoles, generalmente se efectúa con gran facilidad y conduce a productos elevadamente polímeros, de múltiple aplicación, ampliamente graduables en sus propiedades y de gran valor técnico.



11 4 4722

Este resultado es realmente sorprendente, pues era de conjeturar que la polimerización, si es que se producía, conduciría, a lo menos con temperaturas elevadas, únicamente a sustancias poco polímeras. Además era de temer que, a temperaturas elevadas en presencia de agentes reaccionales o catalizadores, especialmente de aquellos de caracter preponderantemente ácido, ocurriría una re-desintegración substancial de las cadenas a fracciones de peso molecular reducido, principalmente monómeros y cíclicos, como se ha podido observar ya en la poli-condensación de ácidos oxi-carbónicos de glicoles y aldehidos.

Los anhídridos del ácido amínico (lactamas) que entran en consideración para el nuevo procedimiento, se pueden preparar de diferentes modos, por ejemplo por la trasposición de oximas de quetona cíclica segun el procedimiento de Wallach o por la introducción de un resto -NH- en quetona cíclica con ayuda de ácido hidro-azoico segun K.F. Schmidt. Es asimismo factible obtenerlos durante la reacción de compuestos afines, por ejemplo por descomposición de las sales hidrácidas de los éteres de lactima correspondientes. Algunos son conseguibles tambien por anhidrisación de los ácidos amínicos correspondientes o resultan como subproductos en la condensación caliente de tales ácidos amínicos o de sus ésteres. Las lactamas cíclicas, contrariamente a lo que sucede con los ácidos amínicos libres, se dejan aislar con relativa facilidad y llevar o transformar en estado muy puro por recristalización o destilación o bien por ambas operaciones combinadamente. Esta ventaja es muy esencial, ya que la seguridad de la elaboración y la calidad de los productos finales, especialmente en cuanto al grado de polimerización y al calor, son susceptibles de considerable perfeccionamiento



144722

- 4 -

75. por depuración de los monómeros según la índole de las impurezas.

80. He aquí, por vía de ejemplo, algunas de las lactamas que pueden entrar en consideración para el procedimiento de la presente invención: ciclo-hexanona-isoxima, los productos de trasposición de la 2-metilo-ciclo-hexanona-oxima, de la 3-metilo-ciclo-hexanona-oxima y de la 4-metilo-ciclo-hexanona-oxima, ciclo-heptanona-isoxima, los productos de la trasposición de la 2-metilo-ciclo-heptanona-oxima, 2-etilo-ciclo-heptanona-isoxima, ciclo-octanona-isoxima.

85. La tendencia de las lactamas hacia la polimerización en cadenas difiere bastante según su estructura. Las monómeras en siete eslabones, de las cuales es especialmente importante por su fácil accesibilidad la ϵ -capro-lactama, no polimerizan en estado puro hasta después de un calentamiento relativamente largo, ostensiblemente después de haberse formado productos de descomposición alcalinos, en primer lugar amoníaco, que luego actúan de catalizador a desintegración nuclear. También el material de los recipientes, por ejemplo el vidrio, puede en tales casos desempeñar un papel. Los productos impuros a veces polimerizan más fácilmente, pero la calidad de los productos finales depende considerablemente de la índole de estas impurificaciones y naturalmente también de su cantidad. La ϵ -capro-lactama obtenida a partir de la ciclo-hexanona, que contiene oxima que se descompone ya durante la reacción, tiende, por ejemplo, a dar productos muy oscuros en general también bastante quebradizos y de desagradable olor básico, que no son utilizables para hilos de valía. Es mucho más ventajoso realizar la transformación de las lactamas en polímeros en presencia de

90.

95.

100.



105. cantidades definidas de sustancias adicionales que fomentan la reacción. Estas se comentarán más adelante.

En general, son preferibles las lactamas no sustituidas en átomos de carbono cíclico, correspondientes a los ácidos ξ -amino-poli-metileno-carboxílicos. Es en éstos que la polimerización se efectúa con más perfección y se obtienen productos de punto de fusión especialmente elevado y de muy buena orientabilidad para la transformación en fibras, hojas o estructuras parecidas. Por ejemplo, la ξ -capro-lactama dá una substancia artificial, opaca, casi incolora, fundiendo a aproximadamente 210° C. y teniendo gran solidez y elasticidad. Un producto muy parecido se origina de la lactama (suberona-isoxima) homologa en ocho eslabones. En cambio, las lactamas de las oximas de las metilo-ciclo-hexanonas β -isomeras reaccionan menos homogeneamente; particularmente resultan más subproductos básicos. Los polimerizados son en estos casos resinas transparentes de punto de fusión relativamente bajo. Los hilos y estructuraciones planas, fabricados con ellos, son por lo tanto menos valiosas. Es de suponer que en estos casos la orientación queda dificultada no solamente por la existencia de cadenas laterales, sino tambien por la presencia de estereo-isomeros y/o isomeros estructurados. Sin embargo, seleccionando cuidadosamente las substancias activadoras de la reacción, los resultados pueden ser satisfactorios para muchas aplicaciones incluso con productos sustituidos.

Las lactamas con un número de eslabones cíclico mayor de 7 muestran una tendencia más pronunciada hacia la polimerización y en consonancia permiten tambien temperaturas de reacción más bajas. Cuando el número de



los eslabones cíclicos es muy elevado (mayor de 14) , parece disminuir otra vez la capacidad reactiva en coincidencia con la formación más fácil de tales eslabones. Las polimeras de estas lactamas de peso molecular elevado tienen empero puntos de fusión relativamente bajos.

140. En la ξ -capro-lactama, preferida por razones económicas y otras, conviene trabajar con temperaturas de reacción entre 180 y 250° C. Puede efectuarse el calentamiento escalonadamente para intercalar finalmente durante un tiempo relativamente corto una temperatura muy elevada.

145. No obstante, esta precaución no es indispensable. Se obtienen buenos productos tambien cuando la mezcla reactiva es mantenida a temperatura constante, relativamente elevada, por ejemplo cuando se emplean sales de aminas o ácidos amínicos como activadores reaccionales.

150. El tiempo de la reacción puede igualmente variar dentro de amplios límites. Con material inicial dado y agente reactivo definido puede en muchos casos conseguirse una economía de tiempo , si se introduce el catalizador en porciones. El periodo del calentamiento puede además abreviarse si hacia el fin se hace intervenir un tratamiento al vacío para la recuperación de la parte monomera no reaccionada o bien una extracción de la misma a partir del polimerizado sólido o líquido.

155. Calentando por ejemplo ξ -capro-lactama en presencia de 1,2% de hidro-cloruro amino-caprónico , en recipiente cerrado, a 230° C., quedará polimerizada una parte preponderantísima, por ejemplo 85-92%, al cabo de 12-24 horas. Pero se aconseja proseguir aun más el calentamiento, si se quiere aprovechar en toda la medida posible la parte monomera.

160. Los activadores reaccionales, utilizables para la realización de la polimerización, pueden ser de naturaleza



muy distinta. Aun cuando su funcionamiento no en todos los casos es elucidable claramente, se trata sin embargo, esencialmente de sustancias que reaccionan con las lactamas a la temperatura de la reacción con ruptura del núcleo y formación de sustancias con, a lo menos un grupo final reaccionable o que determina reacciones conducentes a la formación de tales grupos finales. Bajo este capitulo entra en ciertas circunstancias la aceleración de la descomposición de las lactamas bajo desprendimiento de amoniaco y éste subsiguientemente inicia, al parecer, la polimerización.

Por consiguiente se produce ya una activación de la reacción en presencia de reducidas cantidades de agua o compuestos hidroxílicos o bien de mercaptanos. Dado que estas sustancias, a lo menos cuando se elabora en recipiente cerrado, reaccionan en parte estequiométricamente y en parte hasta la producción de determinado equilibrio, en la mayoría de los casos es necesario graduar exactamente su cantidad para obtener resultados buenos y reproducibles. Esto rige principalmente para alcoholes de peso molecular elevado y los mercaptanos. En las sustancias de peso molecular reducido, por ejemplo agua, puede ocurrir en el transcurso del calentamiento, una compensación por volatilización, especialmente en la última fase. En casos especiales, por ejemplo al emplear fenoles, es factible aplicar un considerable excedente, incluso con sustancias no volátiles o de difícil volatilidad. Preferentemente entran en consideración en calidad de sustancias fomentadoras de la reacción, eventualmente en combinación con agua o compuestos hidroxílicos o sulfhidrúlicos, ácidos, bases o sales o bien sustancias o mezclas que los forman. En una tabla especial se ha reseñado una serie de



200. materias o mezclas de sustancias adecuadas. En lugar de ácidos libres, se tiene también a mano aplicar derivados funcionales de los mismos en tanto sean capaces de acilar el hidrógeno móvil, especialmente cloruros de ácidos, como asimismo ésteres de ácidos fácilmente reaccionables, cual el ester fenólico de los ácidos carboxílicos y amidas ácidas.
- 205.

Se han revelado como especialmente favorables las sales de compuestos amínicos acilables y especialmente aquellas con amino-nitrógeno primario. Las sales de aminas

210. secundarias son en general no tan apropiadas, ya que al parecer activan también la separación de amoníaco. De las sales de aminas primarias, las de los ácidos amínicos son a su vez de especial interés, por garantizar un transcurso homogéneo de la reacción. Puesto que el número de los grupos
215. terminales existentes en último caso y, por consiguiente, el grado de polimerización están en relación con la cuantía del catalizador, formador de grupos terminales estables, en general convendrá mantener dentro de límites relativamente estrechos la cantidad de la o las sustancias activadoras de
220. la reacción, a lo menos cuando se apetecen productos reaccionales elevadamente polímeros. En la mayoría de los casos resultó como conveniente mantener durante el periodo reaccional principal la cantidad de sustancias formadoras de grupos finales estables, por ejemplo hidroccloruros del
225. ácido amínico, debajo del equivalente de 1/50, referido a la reacción formadora de los grupos terminales. Por cierto que habrá que considerar que en muchos casos no se podrá establecer indubitavelmente hasta que cantidad el activador reaccional aplicado se consume efectivamente para la
230. formación de grupos terminales. A veces las sustancias

279



144722

adecuadas para la formación de grupos terminales se modifican de tal manera que ya no pueden ser regeneradas. En los ácidos amino-sulfónicos, por ejemplo el sulfanílico, se observó la separación de grupos sulfónicos. Cuando la materia reaccional en el curso del calentamiento sin formación de grupos terminales estables, se descompone, se volatiliza o queda inactivada químicamente, puede naturalmente haber presente una cantidad mayor, por ejemplo cuando se calientan mezclas de lactamas y ésteres de ácidos amínicos o cuando a través de lactama fundida o mezcla lactámica se pasan vapores de amoniaco o de una amina baja a temperatura correspondientemente elevada, eventualmente bajo sobrepresión.

235. Le constitución del producto terminal puede influenciarse lo mismo por la composición química del catalizador que por su cantidad y la índole de la añadidura. Al emplear activadores de la reacción, que prácticamente no se transforman y actúan como verdaderos catalizadores, por ejemplo halogenuros inorgánicos en presencia de a lo menos un vestigio de agua, en ciertas circunstancias, aunque las oscilaciones en la cantidad sean grandes, no ejercen influencia esencial sobre la calidad del producto final. Segun ya se ha insinuado, no ocurre lo mismo cuando los activadores o componentes de los mismos, v.gr. la porción catiónica de una sal, son transformados durante la reacción para la formación en mayor o menor grado de grupos terminales o sustancias que los engendren. En tales casos, el grado de polimerización apetecido puede regularse y predeterminarse dentro de ciertos límites por el aliñado del activador. En esto estriba una ventaja esencial del procedimiento. Además, por la selección de las sustancias formadoras de los grupos terminales estables, puede graduarse el caracter electro-químico a tenor de los sustituyentes presentes.

240.

245.

250.

255.

260.



- Cuanto mayor sea el grado de la polimerización, tanto más tendrá que disminuir la capacidad fijadora de
265. ácidos e implícitamente la capacidad de absorción cuantitativa de colorantes ácidos por los polimerizados de los estructurados, formados con los mismos. Este retroceso en la afinidad colórica puede contrarrestarse si, en concepto de
270. activadores reactivos, se emplean compuestos acilables formadores de grupos terminales que, aparte de los grupos acilables capaces de reaccionar con las lactamas, v.gr, grupos hidroxílicos o amínicos, igualmente ambos a la vez, contienen grupos básicos no acilables o muy poco. Tales sustancias son, por ejemplo, la dimetilo-propileno-diamina asimétrica,
275. la ω -piperido-pentilo-amina y otras sustancias aducidas en el cuadro, con más de un átomo de nitrógeno.
- Escogiendo convenientemente los activadores reaccionales, formantes de grupos terminales, puede influenciarse en cierta medida también la humectabilidad y la hinchabilidad
280. de las estructuraciones. Es así que, por ejemplo, el polímero obtenido en presencia del clorhidrato del ácido 6-amino-caprónico a partir de la ξ -capro-lactama es relativamente bien humectable en su forma fibrosa y absorbe los colorantes ácidos muy rápidamente, mucho más que la
285. lana, en tanto que un producto análogo, obtenido con hidrocloreuro de la octadecil-amina en calidad de activador, absorbe relativamente despacio y se comporta de forma más parecida a la lana, aproximadamente como el polímero de la ciclo-heptanona-isoxima homologa, preparado con aplicación del
290. hidrocloreuro del ácido amínico como agente de polimerización.

También pueden aprovecharse ventajosamente como agentes reaccionales los productos de condensación aun no moldeables, de baja polimerización, a partir de diaminas y ácidos dicarboxílicos o ésteres de los mismos, por ejemplo,

295. a partir del ácido sebaínico y octa-metileno-diamina



11 4 4722

- como asimismo productos moderadamente polimeros de la condensación partiendo de ácidos amino-carboxílicos o ésteres de éstos, igualmente y en especial sales de tales, v.gr. sales conteniendo hidrácidos. Por consiguiente, entran
300. dentro del marco de la invención tambien aquellas reacciones, en las cuales por condensación de ácidos amino-carboxílicos o derivados de los mismos, cual los ésteres, se engendran, aparte de poli-anhidridos, considerables cantidades de anhídrido monomero. En estos casos, puede efectuarse la
305. reacción por ejemplo iniciando la condensación con separación de agua , alcohol y análogos, derivando los productos volátiles, despues de lo cual se añade una substancia que active fuertemente la polimerización del monomero, y se continúa calentando, de preferencia en recipiente cerrado,
310. hasta haber terminado prácticamente la reacción. Son substancias de aditamento conveniente v.gr. el ácido brom-hídrico, el ácido sulfónico de naftalina, el hidrocioruro del ácido amínico, el cloruro de bencilo, la octa-decil-amino. Sin embargo, tales activadores reaccionales pueden añadirse ya
315. al comienzo de la condensación. De esta manera se consigue por ejemplo, llevar prácticamente al fin la condensación del ácido 6-amino-hexánico o del correspondiente éster , mientras que, condensando directamente el ácido puro, queda lactamili-zado y sin reaccionar hasta un 35%.
320. Empleando agentes reaccionales formadores de grupos finales, que contengan más de dos grupos reaccionables, v.gr. hidrocioruros de aminas, especialmente primarias , tri o polibásicos, así como cloruros de ácidos carboxilico y sulfónico tri y pluribásicos, pueden originarse productos
325. tri-dimensionales solubles y fusibles, pero no ramificados, que para muchos fines son de especial interes, ya que por la influencia de substancias con a lo menos dos grupos amínicos



- y/o carboxílicos frente a grupos funcionales reaccionables bajo formación de compuestos covalentes, pueden experimentar
330. todavía en la molécula un endurecido o curtido, que disminuye la hinchabilidad y asciende el punto de fusión. Constituyen sustancias adecuadas los compuestos poli-funcionales con grupos alquilantes y/o oscilantes, los compuestos de carbonilo reaccionables y derivados funcionales
335. de los mismos, v.gr. ácidos dicarboxílicos y sus derivados, cual el ácido adipínico, el anhídrido del ácido de maleina, el carbonato de difenilo, ester dimetílico del ácido oxálico, el triclanógeno, los di-iso-cianatos, por ejemplo el p-fenileno-isocianato y sustancias que los formen en el
340. calentamiento como el éster metílico del ácido hexametileno bis-carbamínico, el éster fenílico del ácido hexametileno-bis-carbamínico, compuestos con función simultáneamente alcoilante y acilante, cual el éster metílico del ácido cloro-acético, el éster metílico del ácido de acrílo, los
345. agentes alcoilantes poli-valentes como el 1.4-dicloro-buteno, la epiclorhidrina, el cloruro tetra-cloro-oxipropilo-amonio, el butadieno-dióxido, el butadieno-disulfido el éter de $\alpha\alpha'$ -dicloro-dimetilo, el formaldehido y la quinona.

- Las modificaciones de estructura posteriores de esta
350. índole, las cuales si son menos profundas o se efectúan en varias fases, pueden ser realizadas o iniciadas antes del moldeado, aunque en muchos casos han de tener lugar sincrónicamente con el moldeado o despues del mismo, son factibles a veces, aunque menos pronunciadas, con
355. productos de cadena tan solo bi-dimensional no ramificada, especialmente cuando hay presentes grupos con determinada capacidad reaccional específica. Se trata por ejemplo de grupos (particularmente terminales) del tipo fenólico, así como de grupos primarios carbamidos, de guanidina y
360. de biguanida. Puesto que estas reacciones se limitan en

general a grupos terminales, no hay peligro de que se pierda la elasticidad de las estructuraciones por exceso de ramificación. Los tratamientos suplementarios con sustancias fácilmente reaccionales, v.gr. el formaldehido, se efectúan ventajosamente en combinación con un perfeccionamiento de las estructuras formadas, por ejemplo, el estiraje, en cuyo último caso, la modificación de la forma puede experimentar al mismo tiempo una fijación.

370. La presencia de agentes de polimerización de carácter salino o salificante, así como de sus productos de conversión, en general no entorpece la elaboración de los productos del procedimiento y su transformación en configuraciones moldeadas. A veces hasta proporciona ciertas ventajas v.gr. cuando se trata de fabricar fibras

375. de mechón que se quieran rizar vigorosamente para facilitar su hilabilidad. Desde luego que, en otros casos, los restos catalizadores favorecen el desteñido de las materias y simultáneamente pueden producirse fenómenos de corrosión en los aparatos. En el aspecto tintóreo,

380. la presencia de activadores ácidos, cual los ácidos fuertes y sales de los mismos con bases orgánicas, se manifiesta porque los productos obtenidos a partir de los polimeros absorben muy rápidamente los colorantes ácidos en ciertos casos con desigualdad. Este defecto puede natural-

385. mente ser remediado por un pre-lavado antes del teñido, siendo conveniente añadir a los líquidos limpiantes, para la eliminación más radical de los aniones ácidos, álcalis suaves, por ejemplo acetato alcalino, borax, amoniaco o carbonato de amonio.

390. Aun prescindiendo de estos problemas específicamente tintóreos, resulta en muchos casos ventajoso añadir hacia el fin de la polimerización eventualmente antes o



durante la "desgasificación", agentes alcalinos o fijadores de ácidos. A esta categoría pertenecen también las

395. sustancias que se unen con ácidos o grupos ácidos en compuestos no ionógenos y que eventualmente pueden además dar lugar a sustituciones en grupos amínicos.

Entran en consideración v. gr. los compuestos alcalinos, cual el amoniaco, el acetato alcalino, el estearato

400. alcalino, siendo empero ordinariamente preferibles las bases orgánicas o sustancias que las desintegran, por ejemplo, sales básicas con ácidos débiles y/ o relativamente volátiles en comparación con la base. En este renglón mencionaremos: aminas, sales amínicas (jabones de amina),

405. amidas, v.gr. del grupo de los derivados del ácido carbónico. En las aminas se incluyen especialmente las poliaminas, incluso las de peso molecular elevado o de caracter muy resinoso. Detalladamente especificaremos como sustancias adecuadas para esta fase del procedimiento

410. las siguientes: ciclo-hexilo-amina, ciclo-hexilo-amino-oleato o el estearato del mismo, octametileno-diamina, octa-decilo-amina, octadecilo-amino-acetato, octadecilo-poli-etileno-imina, productos resinosos de la condensación a partir de alquilenos-iminas e isocianatos, ciclo-hexilo-urea,

415. dician-diamida, melamina, sales de guanidina, éter cíclico y acíclico de la iso-urea y de la iso-tiourea.

Se obtienen asimismo resultados favorables si, para eliminar o compensar las propiedades ácidas, se agregan agentes alcoilantes y/o aminantes que reaccionan con

420. grupos ácidos o básicos presentes. Para ello se puede recurrir ya sea a los agentes alcoilantes ordinarios del tipo de éster o a sustancias que los desdoblen, por ejemplo, sales cuaternarias, en presencia de un fijador específico de ácidos cual el óxido de magnesio, ya, y



425. con especial ventaja agentes alcoilantes cíclicos capaces de ad.untarse, bajo desintegración cíclica , a grupos reaccionables. De esta última categoría se especifican a continuación las siguientes substancias:

430. óxido de etileno, óxido de propileno, dióxido de butadieno, epi-cloro-hidrina, óxido del fenoxipropeno, oxido del p-fenileno-dioxi-propeno, óxido del piperido-propeno, óxido del N-dodecilo-metilo-amino-propeno, sulfuro de propileno, disulfuro de butadieno, etileno-imina, N-ciclo-hexilo-etileno-imina, N-butilo-etileno-imina, C-fenilo-etileno-imina, dodecilo-etileno-imina. Las alquilenos-iminas y sus derivados se transforman con especial facilidad , si el substracto contiene halogeno ionógeno,

440. Con tal que las substancias añadidas conteniendo nitrógeno básico reaccionable, se fijen en forma inlavable dentro de las estructuraciones o reaccionen con los polimeros mismos, se logra simultáneamente un incremento de la afinidad conjunta, apetecible para la asimilación del comportamiento tintóreo al de las fibras vegetales, particularmente cuando se persigue un grado elevado de polimerización. Si lo que importa en primer lugar es el aumento del caracter básico de las substancias artificiales, podrá recurrirse igualmente a poli-aminas elevadamente moleculares o polimeras, impedidas a reaccionar con el polimerizado de la lactama bajo formación de amida, por

445. ejemplo aquellas con nitrogeno básico exclusivamente terciario, como asimismo a poli-aminas de peso molecular elevado en forma de una sal cualquiera, en tanto sean mezclables con las fusiones o disoluciones, v.gr. sales de alquilenos-poli-aminas polimeras con ácidos sulfónicos orgánicos. La aplicación de sales es sobre todo ventajosa

450. cuando la base amínica libre no es suficientemente resistente al calor.



- La realización práctica de la polimerización puede efectuarse de diferentes maneras. Puesto que, en
460. oposición al procedimiento condensatorio, normalmente no se engendran subproductos volátiles o muy poco, lo más expeditivo es calentar lo monomero o una mezcla de monomeros, eventual-
465. mente en presencia del activador reaccional en el recipiente cerrado, a la temperatura necesaria hasta haberse alcanzado el grado de transformación apetecido o hasta que ya no prosiga la reacción. Es conveniente agitar la mezcla reaccional en forma continua o a lo menos intermitente. Sin embargo, esto no es absolutamente necesario, especialmente
470. inserciones análogas, se asegura una distribución uniforme del calor. Los productos obtenidos de esta suerte, podrán frecuentemente transformarse directamente en estructuras modeladas, sobre todo si, hacia el fin se aumenta la temperatura en unos 10 a 50° sobre la temperatura reaccional propiamente
475. dicha, durante algun tiempo v.gr. 2 a 8 horas. Es recomendable cuanto menos hacia la conclusión de este calentamiento suplementario, descargar la compresión que pudiera existir en los aparatos y esperar luego hasta que la masa no desarrolle burbujas de gas. Las porciones
480. monomeras que entonces se volatilizan son recuperables. La eliminación de las porciones volátiles puede activarse y completarse por reducción de la compresión. Lo más práctico es realizar dicha eliminación dentro del mismo recipiente reaccional, sin esperar que antes se solidifique
485. la masa.

Lo mismo durante la reacción que durante el calentamiento ulterior hay que descartar en toda la medida posible la entrada del oxígeno atmosférico. Maniobrando con aparatos cerrados, esto desde luego no ofrece dificultades.

490. Lo mejor es llenar los recipientes antes de la reacción



con ácido carbónico y mantener durante el proceso de la polimerización una reducida sobre-presión carbónica, si no se prefiere cerrar herméticamente la caldera. Se tiene igualmente a mano añadir a la masa reaccional anti-oxígenos especiales, v.gr. derivados del fenol, si la función de los mismos no la ejercen ya los activadores reaccionables presentes. El efecto de tales añadiduras es empero relativamente escaso a las temperaturas elevadas que usualmente han de aplicarse. Además, hay que tener presente que los anti-oxígenos son susceptibles de influenciar el grado de la polimerización. Es más eficaz impedir la entrada del aire por una capa líquida de una substancia específicamente más ligera, difícilmente volátil y no mezclable con la masa reaccional o con el producto de la reacción, v.gr. con parafinas de punto de fusión entre 40 y 80°. Tales agentes protectores podrán añadirse desde el principio, pero en general será preferible introducirlos terminada la reacción principal, antes del comienzo del calentamiento ulterior (desgasificación). Al hacerlo, será conveniente permitir la entrada de la substancia protectora líquida o fundida a través de orificios pequeños en el fondo del recipiente, y su ascensión a través de la masa, con lo cual se consigue una eliminación más rápida de las porciones volátiles, así como monomeras o solubles que aun subsistiesen. Esta "extracción" podrá efectuarse sin solución de continuidad. Del extracto efluyente podrá separarse lo monomero disuelto, cuya cantidad ascenderá v.gr. al 2-10% de la carga, por destilación al vacío o por lavado con disolventes, v.g. con agua o ácidos minerales diluidos acuosos. La disolución acuosa podrá elaborarse en el primer caso a lo monomero puro, siendo conveniente restituir la lejía residual a la fracción del último.



144722

En el segundo caso, se tiene entre otras la posibilidad de hidrolizar la disolución por cocción y elaborarla a sales del ácido amínico, que vuelven a tener aplicación como catalizadores, La presencia de parafina o análogos es ventajosa también en el vaciado del recipiente reaccional, pues en la elaboración discontinua resulta entonces posible vaciar casi completamente los recipientes, sin que las últimas porciones experimenten una descalificación.

Al preparar los polimerizados en escala considerable se trabajará en forma continua. Se comprimirá, por ejemplo, la mezcla fundida de monómeros y activador reaccional o agente correspondiente a través de tubos calentados de material no corrosivo, v,gr, de aceros VA, con tal velocidad que la masa permanezca el tiempo requerido a la temperatura apetecida en cada caso, Para intensificar la mezcla y mejorar la compensación térmica, como también para apoyar el avance, la masa podrá agitarse dentro de los tubos - que en este caso son de dimensiones comparativamente anchas - mediante tornillos sin fin de material resistente.

Ha resultado práctico unir al extremo del aparato uno o más recipientes de vacío sucesivos, en los cuales penetra la masa para ser liberada en toda la medida posible, ya sea continua ya discontinuamente, de los componentes volátiles. También este tratamiento al vacío conviene efectuarlo al amparo de un líquido, eventualmente circulante, para la exclusión segura del oxígeno del aire. Conectando sucesivamente dos o tres de tales recipientes, uno detrás del otro, se aumenta escalonadamente la temperatura y/o el vacío.

El producto terminado, al cual se incorporarán eventualmente ingredientes a voluntad, ya conocidos en sí, cual reblandecedores, resinas, pigmentos, agentes de



555. animalización, así como otros polimeros elevados orgánicos solubles o fusibles que formen películas o hilos, podrá ser transmitido directamente a los puntos de consumo en estado líquido, es decir, disuelto o fundido. No obstante, es asimismo factible exprimir la fusión, a través de tubos o toberas de expulsión adecuadamente templadas, en forma de varilla o cinta sin fin. En este caso, se regulará la temperatura de modo que la masa que se expulsa por compresión, se solidifique homogéneamente en toda su sección transversal antes de la salida del aparato. Esto queda facilitado,
560. si el prensado se efectúa verticalmente de abajo para arriba. Las varillas así obtenidas podrán recortarse a longitudes convenientes o ser trasladadas sin fin por ejemplo a puntos de consumo situados por encima. La salida de las varillas por las boquillas tubulares resulta más fácil si a la cara interior del tubo se administra por medio de una ranura anular un lubricante especialmente parafina.

CUADRO RECOPIULATORIO DE UNA SERIE DE
SUBSTANCIAS UTILIZABLES COMO ACTIVADORES
REACCIONALES.-

575. 1º.- Compuestos inorgánicos. Agua, amoníaco.
Acido bromhídrico (como ácido acuoso del peso específico de 1,48), mezcla de ácido sulfúrico y agua en la proporción de 98:36, bifluoruro de amonio, cloruro de litio, hidrocloreuro de la hidroxilo-amina, cloruro de magnesio, cloruro de cinc, dihidrato del boro-fluoruro, cloruro de aluminio y otros catalizadores para las reacciones de Friedel Craft, amida sódica hidróxido de litio.
580. 2º.- Compuestos orgánicos hidróxilos y sulfhidrilos.
585. Alcohol benzílico, fenol p-etílico de la



1 4 4 7 2 2

ω -dimetilo-amina, alcohol dodecilo, colessterina, éster dodecilo del ácido tioglicólico.

3º.- Aminas y sales de compuestos amínicos orgánicos.

590.

Bencilo-amina, octadecilo-amina, octa-metileno-diamina, carbonato guanidinico, fluoro-sulfanato de la N-butilo-amina, hidro-cloruro de la dodecilo-amina.

595.

Hidro-cloruro de la abietinilo-amina, hidrocloruro del 9-amino-penta-tri-acontano, hidrocloruro de la butanol-amina, hidro-cloruro de la β -cloro-tilo-amina, tetra-hidro-cloruro de la tri-etileno-tetra-amina, di-hidro-cloruro del $\beta\beta$ -diamino-dietilo-éter,

600.

di-hidro-cloruro del $\beta\beta$ -diamino-dietilo-sulfuro, el hidro-cloruro anilínico, di-hidro-cloruro de la bencidina, hidro-cloruro del p-amino-tiofenol, sulfonato del piridino-alcanfor, di-hidro-cloruro de la histamina, hidro-cloruro de la melamina, hidro-cloruro de la sarcosina, hidro-bromuro del ácido ciclo-hexano- α -amino-

605.

carboxílico, hidrobromuro del ácido p-amino benzóico hidro-cloruro del ácido p-amino-fenilo-acético-, ácido sulfónico del amino-etano, ácido sulfanílico.

4º.- Acidos orgánicos y derivados de los mismos.

610.

Acido sulfónico del tolueno, ácido sulfónico de la naftalina, ácido m-sulfo-benzóico (estos convenientemente en presencia de reducidas cantidades de agua, de alcoholes, mono o pluri-valentes, fenoles o mercaptanos v. gr. de alcohol bencílico, alcohol

615.

fenoxi-etílico, dietileno-glicol, hexa-metileno-glicol, éter vinilo-octadecilo, ácido sulfónico del oxi-etano, ácido adipínico, cloruro del ácido tereftálico, cloruro tri-cianógeno, cloruro 1.3.5.-benceno-tricarboxílico, larilo-cianamida, éster etílico del ácido



144722

620. sulfónico del tolueno en presencia de cantidades reducidas de agua ($1/200$ molécula éster + $1/200$ molécula de agua por 1 molécula de lactama).

5º.- Compuestos orgánicos del género salino con caracter preponderadamente básico.

625. Oleato de magnesio, acetato de potasio en combinación con ciclo-hexanol o alcohol dodecilo.

6º.- Substancias que reaccionan bajo la formación de ácidos orgánicos.

630. Cloruro de bencilo, bromuro del p-xilileno, éter butilo-cloro-metilico especialmente en presencia de reducidas cantidades de agua, alcoholes, fenoles o mercaptanos, que frente al compuesto halógeno pueden estar presentes tambien con algun exceso.

635. Las substancias precedentes en la medida que se recurrió a ellas para la polimerización de la ϵ -caprolactama (recristalizada, secada pasando por el cloruro de calcio) se invirtieron en cantidades del equivalente de $1/100$ a $1/200$. La polimerización se efectuó durante 36 hasta 64 horas a unos 225° C. en recipientes cerrados . La substancia de comparación sin catalizador estaba polimerizada al cabo de unas 96-102 horas.

640. Tambien substancias superficialmente activas, insolubles, cual el tonsilo, tienen un efecto activante, pero no son tan adecuadas cuando se trata de preparar masas hilables. En este último caso, por regla general
645. habrá que preferir catalizadores que se disuelvan totalmente en la materia de la polimerización y que tampoco durante ésta den lugar a segregaciones.

E J E M P L O S.
=====

Ejemplo 1).

650. Se disuelven 0.75 gr. de hidrocioruro del ácido



1 4 4 7 2 2

655. ξ -amino-caprónico en 100 gr. de ξ -capro-lactama y se calienta la partida a 225 grados C durante 64 horas en un tubo de vidrio lleno de ácido carbónico y cerrado por fusión. Del tubo refrigerado puede sacarse el producto reaccional en forma de una varilla casi incolora, muy sólida y elástica, despues de haber roto la punta de aquel. La substancia artificial funde a unos 210°. Prévio un derretimiento a 240° hasta al flujo quieto, puede dicha substancia ser hilada a hilos uniformes, a una temperatura de la tobera hiladora de 225°, en procedimiento contínuo y a presión constante. La resistencia de los hilos puede alcanzar en estado estirado 6 gr. por dinero. Las fibras del hilado (título individual 3 (tres) dineros) son de caracter preponderadamente básico; por consiguiente, los
660. colorantes ácidos y substantivos inician intensivamente su teñido, en tanto que los colorantes básicos obran muy poco. La solidez o resistencia contra la mojadura y la luz de los tintes con colorantes ácidos o substantivos son en general parecidas a los teñidos análogos de fibras animales.
665. La capacidad fijadora de ácido asciende al equivalente de 0,0078 gr, por 100 gr.
670. Si en lugar de 0,75 gr. , se emplean 1,5 grs. de hidro-cloruro del ácido ξ -amino caprónico, se obtiene un producto todavia algo más claro pero menos polimero,
675. que se deja hilar igualmente a hilos que tienen buenas propiedades de solidez. Aumentando la cantidad a 3 grs. ya no resulta suficiente el grado de polimerización para una hilatura contínua a partir de la fusión o muy escasamente. En este último caso, puede mejorarse la
680. hilabilidad mediante un calentamiento suplementario y prolongado a 250° C.



Ejemplo 2)

2.000 grs. de ϵ -capro-lactama pura, en la cual hay 15 grs. de hidro-cloruro del ácido ϵ -amino caprónico, se calientan durante 48 horas a 225° C. en una caldera esmaltada provista de agitador, dentro de una atmósfera de ácido carbónico con exclusión cuidadosa del oxígeno del aire. Luego se descarga la ligera compresión y subsiguientemente se añaden bajo agitación 5 grs. de hidrocloruro del ácido ϵ -amino-caprónico, se continua calentando durante 16 horas a 240°, las 8 últimas bajo presión muy disminuida (aproximadamente 2mm). Transcurrido este lapso de tiempo, se saca el contenido a través de un tubo calibrado vertical bajo presión de ácido carbónico. El tubo está templado de suerte que la masa se solidifica durante el pasaje, saliendo en forma de varilla sin fin, casi incolora y de unos 16 mm, de espesor, hasta que esté vaciado el receptáculo. El producto de la polimerización se presta bien para la fabricación de hilos artificiales, cerdas, cintillas y otras estructuras modeladas.

Ejemplo 3)

Se calienta una molécula (=113 gr.) de ϵ -capro-lactama con 1/200 molécula (=0,68 gr.) de hidro-cloruro de la ciclo-hexilo-amina durante 60 horas a 220 grados y se comprime luego afuera la masa bajo parafina fundida a través de una estrecha tobera hendida (d=0,2mm). Se refrigera la película saliente por soplado con un chorro de ácido carbónico, al tiempo que pasa directamente a un aparato extractor, en el cual se la libera de porciones monomeras o solubles, con auxilio de metanol caliente. Esto implica una pérdida de peso de aproximadamente 8% .



1 4 4 7 2 2

Ejemplo 4)

715. Se funden 113 grs. de ϵ -capro-lactama con 1.53 gr. de hidrocioruro de la octadecilo-amina (1/200 moléculas) conjuntamente y se calienta la masa con exclusión del oxígeno durante 24 horas a 200°, durante otras 24 horas a 225° y durante 12 horas a 235° C. La substancia artificial así obtenida puede hilarse desde la fusión sin la menor dificultad a hilos artificiales. Estos son notablemente más hidrófubos que los de la substancia artificial segun el ejemplo 1. Absorben con menos rapidez los colorantes ácidos y se asemejan en este aspecto más a la lana.

Ejemplo 5)

725. Se calienta en receptáculo cerrado a 228° C. bajo ácido carbónico durante 48 horas una solución de 1.075 gr. de dihidrocioruro de la 3-piperido-propilo-amina en 113 gr. de ϵ -capro-lactama. El producto reaccional, teñido tan solo débilmente, muy elástico, después de ser derretido a 240° C. hasta el flujo quieto, puede ser hilado continuamente a 215° desde las toberas hiledoras con 0,3 mm. de diámetro en el orificio. El producto tiene una capacidad fijadora de los colorantes un poco más elevada que el obtenido a tenor del ejemplo 1.

Ejemplo 6)

735. Se funden 100 grs. de ϵ -capro-lactama con 1.53 grs. de hidrocioruro de la octa-decilo-amina(= 1/200 molécula, referido a lactama) y se calienta durante 48 horas a 230° C. Seguidamente se añade bajo agitación 1.0 gr. de dihidrocioruro de la metiloctadecilo-etileno-diamina (1/400 molécula, referido a lactama), y se calienta la mezcla reaccional durante otras 12 horas bajo ácido carbónico a 230°. Para terminar, se recubre con parafina fundida (punto de fusión 72°) y se calienta durante 4



745. horas al vacío a 230-240°. Inmediatamente después se hila directamente desde la fusión la masa que contiene ya muy poco de monomero. Los hilos re-estirados a una finura de cuatro dineros, luego de un lavado preliminar ligeramente alcalino para eliminar los cloro-iones fijados, muestran en su comportamiento tintóreo gran parecido con la lana.

Ejemplo 7)

755. Se trata mono-oleilo-trietileno-tetramina tanto tiempo con sulfato dimetílico en presencia de un álcali hasta que por el ensayo de acilado con anhídrido de ácido acético ya no pueda revelarse hidrógeno sustituible en el nitrógeno básico. El producto reaccional se saponifica entonces con ácido clorhídrico fuerte a 150° y se aísla el clorhidrato. Se funde 0.87 grs. de la sal seca,

760. que contiene un grupo amino primario en la molécula, con 113 grs. de ξ -capro-lactama y se calienta la mezcla primero 24 horas a 200° y luego 36 horas a 230° C. bajo exclusión del oxígeno. Las fibras artificiales obtenidas de este polimerizado, acusan mayor capacidad fijadora de colorantes que las preparadas de acuerdo con el ejemplo 1.

765. Un parecido resultado, aun más ventajoso, se consigue si, en lugar de la tri-etileno-tetramina, se aplica el producto de transformación procedente del p-di-cloro-metilo-benceno y de la 1.3-propileno-diamina o el 1.6 diamino-hexano.

Ejemplo 8)

770. En 113 grs. de ξ -capro-lactama fundida se disuelven 0.47 grs. de dihidrocloruro de la hexa-metileno-diamina (= 1/400 molécula, referida a lactama) y se calienta la mezcla durante 60 horas a 230° C. El polimerizado obtenido es de peso molecular muy elevado, ostensiblemente porque la formación de cadenas se efectúa cuanto menos en

775.



1 4 4 7 2 2

parte simultáneamente hacia dos direcciones. Puede ser hilado a 240° en hilos de alta resistencia.

Ejemplo 9)

780. Se calientan 11.3 grs. de ϵ -capro-lactama pura con 0.21 grs. de cloruro de litio finamente pulverizado en presencia de 0.09 gr. de agua durante 48 horas a 225° C en el termostato de ebullición. El producto de la polimerización que, debido a una reacción secundaria, tiene un ligero olor de amoniaco, se deja estirar a hilos desde el estado fundido, los cuales tienen una resistencia suficiente para fines técnicos.

785.

Ejemplo 10)

790. 12.7 grs. de isoxima, obtenida por trasposición de 2-metilo-ciclo-hexanona-oxima, se calientan durante 48 horas a 200° C. con 0.084 grs. de hidrocioruro del ácido ϵ -amino-caprona (= 1/200 molécula). Se obtiene una resina transparente, estirable en hilos, pero aun ligeramente viscosa.

795. Se originan productos muy parecidos, si la 2-metilo-ciclo-hexanona-oxima se sustituye por la 3 o la 4-metilo-ciclo-hexanona-oxima.

Ejemplo 11)

800. Se calientan durante 60 horas a 225° C. en receptáculo cerrado 12.7 grs. de suberona-isoxima con 0.084 grs. de hidrocioruro del ácido ϵ -amino-caprona (1/200 molécula). El producto reaccional teñido tan solo débilmente puede ser hilado a filamentos desde el estado fundido o despues del procedimiento de hilatura en mojado a partir de disolución fenólica bajo aprovechamiento de lejía alcalina diluida o de alcohol en concepto de baño precipitador.

805.



810. Los filamentos obtenidos a partir del estado fundido se humectan en el agua más difícilmente que los hilos del ejemplo 1 y absorben más lentamente o únicamente a temperatura más elevada los colorantes solubles en agua. Se aproximan en este aspecto más a la lana que las fibras a base del polianhidrido del ácido ϵ -amino caprónico.

Ejemplo 12)

815. Se calientan 113 grs. de ϵ -capro-lactama con 1.53 grs. de hidrocloreuro de la octa-decilo-amina (=1/200 molécula) durante 60 horas a 225° C y luego se añade a la fusión 1,7 grs. de s-metilo-N-trietilo-isotio-urea. En esta operación parece que se volatiliza como clorometilo una parte del halogeno fijado. Además se libera metilo-mercaptana.

820. Hay que conjeturar que los grupos amínicos libres terminales pasan en otros de carácter guanidínico. Esto lo corrobora también la considerable estabilidad frente al ácido nitroso observada en las fibras de este material.

Ejemplo 13)

825. 11.3 grs. de ϵ -capro-lactama se calientan durante 16 horas a 200° C. y 48 horas a 220° C., bajo exclusión del oxígeno atmosférico con 1 gr. de clorhidrato del m-amino-fenol (= aproximadamente 1/150 molécula),(referido a lactama) . Así se consume la totalidad de la aminofenol, probablemente bajo formación de anilida. El hilado obtenido del producto reaccional, puede someterse a tratamiento ulterior con dimetilo-amino-metanol y sustancias similares, conforme al procedimiento de la solicitud correspondiente a nuestra patente francesa 810.936, produciéndose una intensificación

830. de la afinidad con colorantes ácidos. Además puede reducirse la hinchabilidad de los hilos en agua, si se les seca con una solución de formaldehido conteniendo hexametileno-tetramina, conduciéndolos luego bajo estiraje

835.



simultáneo a través de un tubo calentado a unos 160°.

840. En vez del clorhidrato del m-aminofenol, puede recurrirse a 0.79 grs. del hidrocloreuro de la β -p-oxifenilo-etilo-amina (1/200 molécula). Tambien en este caso puede incrementarse la afinidad por tratamiento suplementario con di-metilo-amino-metanol.

845. Ejemplo 14)

Se calienta éster metílico del ácido 6-amino-hexano-carboxílico bajo nitrógeno a 180-210° hasta quedar prácticamente terminada la separación de metanol. A la mezcla de polianhidrido y lactama, entonces existente, se añade

850. 1/200 molécula de ácido naftalino β -sulfónico, referido al componente de éster y se calienta durante 24 horas a 235° en recipiente cerrado: las últimas 3 horas en un vacío de 6 mm bajo parafina fundida. La parte polimera puede, sin purificación preliminar, ser hilada continuamente

855. a filamentos muy buenos por precipitación a partir de una fusión (temperatura 230°). La reacción se activa un poco si se agrega una pequeña cantidad de un fenol, v. gr. de p-butilo-fenol. En este caso puede servir de catalizador tambien un fenolato alcalino.

860. Ejemplo 15)

Se calientan durante 50 horas a 235° C. en recipiente cerrado, bajo ácido carbónico, 113 gr. de

ξ -capro-lactama con 1.35 grs. de alcohol octa-decilo (= 1/200 molécula), se expansiona y se continúa calentando a 250° C. bajo adición de parafina, finalmente al vacío.

865. El producto calentado en total durante 60 horas es prácticamente incoloro y puede ser hilado a filamentos buenos. Se presta tambien para la fabricación de hojas, revestimientos, así como cuerpos moldeados,

870. fundidos y prensados, de la más diversa índole. La polimerización se efectúa con más rapidez si se añade

9 J 1951



1 4 4 7 2 2

todavía 1/200 de molécula de ácido sulfónico de naftalina.

Ejemplo 16)

875. Se calientan durante 48 horas a 230° C. en recipiente cerrado 113 grs. de ϵ -capro-lactama con 0.63 grs. de cloruro de bencilo (= 1/200 molécula. Despues bajo el paso de nitrógeno se añaden 3 grs. de octadecilo-poli-etileno-imina y se continúa calentando despacio a 245° C. finalmente al vacío de aproximadamente 6 mm. Los filamentos

880. obtenidos de este producto muestran una alta afinidad con colorantes ácidos.

Ejemplo 17) Se calientan 14.1 grs. de suberona-isoxima y 0.37 grs. de aceite de adipina (= 1/400 molécula) durante 24 horas a 200° C y 24 horas a 230° C. en recipiente cerrado.

885. El producto obtenido puede hilarse , bien a partir del estado fundido.

Ejemplo 18)

890. Se calienta durante 8 horas a 150°, 16 horas a 200° y 24 horas a 225° C. en recipiente cerrado una mezcla de 11.3 grs. de ϵ -capro-lactama y 0.05 gr. de cloruro de ácido tereftálico. Luego se introduce en la fusión , en seguida a la adición de parafina, etileno-imina hasta que se haya absorbido un 3% de la misma. La substancia calentada finalmente a 240° en la corriente de nitrógeno hasta que

895. haya exención de burbujas, se deja hilar a filamentos que poseén buena afinidad con colorantes ácidos.

900. Se logra un resultado similar, sustituyendo la etileno-imina por 5% de N-ciclo-hexilo-etileno-imina. Los teñidos con colorantes ácidos sobre este material muestran resistencias en estado mojado algo más buenas que los del caso precedente.

Ejemplo 19)

Se calientan 113 grs. de ϵ -capro-lactama con 6



905. grs. de p-butilo-fenol y 1.4 grs. de octadecilo-amina (= 1/200 molécula durante 48 horas a 225-230° C. en recipiente cerrado. La substancia polimerizada es muy clara y puede estirarse en buenos filamentos.

Ejemplo 20)

910. 11.3 gr. de ε-capro-lactama se calientan con 0.15 gr.(aproximadamente = 1/200 molécula) de oleato de magnesio durante 48 horas a 230° en recipiente cerrado. El polimerizado muy claro se deja hilar muy bien despues de la fusión a 240° C. hasta el flujo quieto.

Ejemplo 21)

915. 113 grs. de ε-capro-lactama se calientan con 1.0 grs. (= 1/200 molécula) de hidrobromuro de la ε-mercapto-n-amilo-amina (base preparada con ε-bromo-n-amilo-amina e hidrosulfuro potásico) durante 48 horas a 230° C. se añade otro 1/800 molécula de la sal y se calienta durante 10 horas más a 230° C. Despues prévia introducción de parafina, se mantiene esta temperatura todavía 6 horas al vacío. La fusión se hila directamente y dá filamentos aprovechables. Estos tienen propiedades fuertemente reductoras y contienen todavía grupos sulfhidrilos, que desaparecen por la actuación de agentes oxidantes.

925.

Ejemplo 22)

930. Se calienta ácido sebacínico con un exceso (15%) de hexa-metileno-diamina bajo paso de nitrógeno a 200-220° C. El producto que aun no es de polimerización elevada se satura con ácido bromhidrico y se mezcla con tanta ε-capro-lactama que corresponda a 1/150 g-átomo de bromo aniónico a 1 molécula de lactama. Luego se continúa calentando en recipiente cerrado a 230-250° C. hasta que ya no aumente la viscosidad y finalmente se eliminan las porciones volátiles subsistentes a la misma temperatura en

935.



vacío. El polimerizado logrado puede mlarse bien a partir de la fusión.

Ejemplo 23)

940. Se condensan 2 moléculas de 1.6-di-amino-hexano con 1 molécula de 1.8-di-bromo-octano bajo la añadidura de hidróxido potásico en solución alcoholica y finalmente se trata el producto reaccional separado del bromuro de potasio y del hidróxido potásico en alcohol frio con un excedente de éster dimetílico del ácido oxálico. El producto reaccional compuesto esencialmente de éster de ácido oxamínico se hace reaccionar tanto tiempo en solución débilmente alcalina con sulfato dimetílico hasta que ya no se compruebe ningun nitrógeno básico secundario. Luego se hidroliza con ácido
950. clorhídrico y la mezcla resultante de los clorhidratos de las aminas metilada se adita de tal cantidad de ϵ -caprolactama , que a un grupo amino primario, determinado segun van Slyke, corresponden 150 moléculas de lactama. Se calienta durante 24 horas a 225° C y 24 horas a 245° C, se evacuan a 245° C y se hilan. Se obtienen buenos filamentos con elevada afinidad respecto a los colorantes ácidos.
- 955.

Ejemplo 24)

960. Se calienta hexa-metileno-di-uretilano con un exceso de hexa-metileno-diamina a 150-210° C. Antes de que el producto haya tomado carácter elevadamente polímero , se interrumpe el caldeo, se neutralizan los grupos básicos con hidrácido halogeno, se mezcla la sal con tal cantidad de S-amino-capro-lactama que a 150 moléculas de lactama corresponde 1 g-átomo de amino-nitrógeno básico y luego se calienta
965. durante 18 horas bajo ácido carbónico en recipiente cerrado a 245° C., luego durante 6 horas en recipiente abierto con paso de ácido carbónico, y finalmente bajo presión muy reducida.



Ejemplo 25)

960. Se calienta 1 molécula de ξ -capro-lactama con 1/600 molécula de trihidrocloruro del 2-amino-etilo-1.5-diamino-pentano en tubo de vidrio cerrado, bajo ácido carbónico durante 50 horas a 230° C. Luego se continúa calentando 10 horas más a 240° en la corriente de nitrógeno, hilándose despues la fusión. Los filamentos obtenidos son susceptibles de perfeccionamiento en su comportamiento tintóreo por tratamiento ulterior con epi-clorhidrina, éster metílico del ácido cloro-acético, éster metílico del ácido acrílico, mejorándose especialmente las resistencias en estado mojado.
965. Con resultado parecido puede añadirse a la fusión antes de la hilatura 1/100 molécula de diciano-diamida, y sometiendo entonces eventualmente las fibras hiladas todavia a un tratamiento ulterior con formaldehido.
970. Se obtiene la triamina a partir del 2 amino-etilo-1.5.-di-bromo-pentano por reacción con amoniaco liquidado. Parecidamente se comportan otras aminas tri-valentes y poli-valentes y sus sales, especialmente aquellas que a elevadas temperaturas no experimentan modificaciones por ejemplo ciclizaciones. Resultó. v. gr. aprovechable la amina de la hexa-metileno-diamina excedente o de la octa-metileno-diamina y cloruro tri-cianógeno, así como biguanidas semi laterales de la hexa-metileno-diamina y de la octa-metileno-diamina. Los productos obtenidos de las biguanidas reaccionan fácilmente con formaldehido.
975. Para el tratamiento suplementario de los hilamentos, conforme al ejemplo de arriba, y de filamentos en general a tenor de los ejemplos antecedentes, puede en principio hecharse mano de todos los agentes y procedimientos descritos en las solicitudes de patente francesas 798.942, 817.357, 821.042 y en la patente inglesa nº 488.763.
- 980.
- 985.
- 990.



Ejemplo 26)

113 grs. de ϵ -capro-lactama se calientan con 0,47 grs. (aproximadamente 1/200 molécula) de taurina durante 60 horas a 225° C. Se obtiene un polimerizado
995. estirable a buenos filamentos, que tienen una afinidad algo mejor con colorantes básicos que los obtenidos según el ejemplo 1. Parece que una parte del taurino está fijado como radical terminal. Sustituyendo la taurina por su sal de litio o de potasio, aumenta todavía más la afinidad con colorantes
1000. básicos.

Ejemplo 27)

Se calientan 113 grs. de la ϵ -capro-lactama con 0,38 grs. (= 1/400 molécula) de octa-metileno-diamino durante 50 horas a 225-235° y se eliminan las porciones
1005. aun volátiles por aumento de la temperatura a 245°. Finalmente todavía se añade agitando 1/200 de molécula de ácido sebacínico y se calienta durante 10 horas más a 240-245° últimamente al vacío. El producto altamente viscoso da filamentos de muy buena resistencia.

1010. Poniendo en lugar del ácido sebacínico la cantidad equivalente del éter iso-tio-úrico de la ω, ω' -dimetilo-octa-metileno-bis-tio-urea (preparado por reacción de la diamina con el aceite de mostaza metílico y metilación de la tio-urea con sulfato) se obtiene en la hilatura una fibra
1015. que es también de alta resistencia, pero de afinidad aun mayor con colorantes ácidos.

Se consigue un efecto parecido, introduciendo posteriormente en la fusión iodo-cianógeno o 1,8-dibromoctano, así como una añadidura de sales de guanidina. En el
1020. primer caso y en el tercero hay que conjeturar la formación de derivados guanidínicos eventualmente bajo



prolongación cadeneria, en tanto que en el segundo caso es de creer que se produciría cuanto menos una prolongación cadeneria parcial por alquilación bi-lateral. Dicha introducción puede proseguirse hasta que el reactivo exista en exceso.

Ejemplo 28)

Se disuelven 339 gramos de ϵ -capro-lactama en la doble cantidad de xilenol técnico, se añaden 3.1 gramos de ácido naftálico- β -sulfónico (1/200 molécula, referida a molécula de lactama) y se calientan en el autoclave durante 64 horas a 260°. Se obtiene una disolución viscosa de coloración débilmente amarilla, a partir de la cual se separa en copos, previo reposo, una parte del producto de polimerización. El resto puede obtenerse mediante no disolventes, v. gr. alcohol o acetona.

Ejemplo 29)

Se calienta una molécula de ϵ -capro-lactama y 1/50 de molécula de éster metílico del ácido ϵ -amino-caprónico en presencia de 1/50 molécula de agua a 240°, al cabo de tres horas se elimina la sobre-presión y al vacío se calienta durante otras 20 horas a 240°. El producto obtenido puede hilarse bien. Se obtiene un producto parecido si se sustituye el éster metílico del ácido ϵ -amino-caprónico por su sal clorhidrica. En lugar del éster del ácido ϵ -amino-caprónico, pueden aplicarse ésteres correspondientes del ácido 9-amino-nonánico o del 11-amino-undecánico.

Ejemplo 30)

1 molécula de ϵ -capro-lactama es calentada a 230° en recipiente cerrado junto con 1/50 molécula de agua y 1/200 molécula de $\beta\beta'$ -piperido-iso-propilo-amina (obtenido por la trasposición de nitrometano con 2 moléculas



de piperido-metanol y reducción del grupo nitro al amino).
1055. Al cabo de seis horas se evacua la presión y el caldeo se prosigue todavía 24 horas en la corriente de nitrógeno a la presión atmosférica. La fusión clara es hilable directamente. Las fibras obtenidas de ella acusan una fuerte afinidad hacia colorantes ácidos.

1060. Ejemplo 31)

1 molécula de hidrocioruro del éter etílico de lactosa, hidrocioruro que ha sido obtenido de acuerdo con la patente alemana 448.447 a partir de ciclo-hexanona y ácido hidro-azóico en disolución de benceno y con alcohol etílico saturado de ácido clorhídrico, se calienta en presencia de 1/200 molécula de hidrocioruro del ácido ξ -amino-caprónico en cloro-benceno hasta que hierva la mezcla. Después del desprendimiento del cloruro etílico se aumenta la temperatura, separándose correlativamente por destilación y poco a poco el cloro-benceno. Después de haber quedado casi completamente eliminado el cloro-benceno se cierra el recipiente y se escalda durante otras 30 horas a 235° C. El producto de la reacción puede estirarse en fibras fuertes.

1075. Si en lugar de alcohol metílico se utiliza un alcohol fácilmente deshidratable, cual v.gr. el alcohol butílico terciario, la base etérica de la lactama podrá polimerizarse directamente, desprendiéndose entonces isobutileno. Como activadores pueden aplicarse ácido naftalín-sulfónico o octadecil-amina.

1080. Ejemplo 32)

En recipiente cerrado, lleno hasta los 4/5, se calienta 1 molécula de ξ -capro-lactama, 1/200 molécula de hidrocioruro del ácido ξ -amino-caprónico y 1/50 molécula



1085. de agua durante 5 horas a 225-230°. Luego de derivar la sobre-presión a 230°, se aumenta la temperatura a 250° y se la mantiene hasta una duración total del calentamiento de 12 horas. El producto de la condensación obtenido, prácticamente incoloro, es susceptible de hilatura a fibras muy buenas a partir de la fusión.

Ejemplo 33)

1095. 1 molécula de ϵ -capro-lactama se satura con 1/5 molécula de agua y se calienta en recipiente cerrado durante 4 horas a 225 - 230°. Tras de lenta derivación de la sobre-presión a 230° se aumenta la temperatura a 240 hasta 250° cuya temperatura se conserva durante 8 horas más. Durante el calentamiento sin presión, se impide la penetración del oxígeno atmosférico mediante un chorro de ácido carbónico. El producto reaccional, sin darle tiempo a que se solidifique, es hilado a 220°. Los hilos contienen todavía 13% de lactama monomera. Esta puede eliminarse con agua y recuperarse.

N O T A

1105. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren el principio fundamental. También se hace constar que el mismo corresponde a una patente presentada en Alemania con fecha 10 de Junio de 1938, señalada con el número J.61 608 IVc/12 o, acogiéndose, por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita
1110. patente de invención, por veinte años en España;
- 1115.



1120. "Procedimiento para la obtención de poli-anhidridos
"moldeables, de elevada molecularidad, del ácido amínico
"y derivados de los mismos sustituidos terminalmente
"con caracter preferentemente básico": caracterizándose
por lo siguiente:

1125. 1º.- Procedimiento para la obtención de poli-
anhidridos del ácido amínico de peso molecular elevado,
preferentemente de aquellos en que predomine el caracter
básico, caracterizado porque se calienta lactama monomera
con más de seis eslabones cíclicos hasta que se haya
producido polimerización.

1130. 2º.- Procedimiento segun la reivindicación primera,
caracterizado por mantenerse la masa reaccional en estado
líquido por graduación de la temperatura y/o añadidura
de disolventes.

3º.- Procedimiento segun las reivindicaciones 1 y
2, caracterizado por efectuarse el calentamiento en
presencia de substancias que activan la reacción.

1135. 4º.- Procedimiento segun las reivindicaciones
1-3, caracterizado por laborarse en presencia de cantidades
pequeñas de agua o compuestos hidroxilos o sulfidrilos.

1140. 5º.- Procedimiento segun las reivindicaciones 1-4
caracterizado por añadirse en calidad de substancias
activadoras de la reacción, ácidos, bases, sales o bien
substancias que las fijen.

6º.- Procedimiento, segun las reivindicaciones
1-5, caracterizado porque se emplean derivados funcionales
de ácidos aptos para la acilación de grupos con hidrógeno
móvil.

1145. 7º.- Procedimiento segun las reivindicaciones 1-6
caracterizado por utilizarse sales de compuestos aminicos
acilables.



1150. 8º.- Procedimiento segun las reivindicaciones 1-7, caracterizado por recurrirse a sales de compuestos amínicos con más de un grupo básico.

9º.- Procedimiento, segun las reivindicaciones 1-8 caracterizado por aplicarse sales de ácidos amínicos.

1155. 10º.- Procedimiento segun las reivindicaciones 1-9 caracterizado por echarse mano de sustancias capaces de formar con ácidos amínicos amidas o ésteres, teniendo dichas sustancias como mínimo, seis preferentemente cuanto menos 12 átomos de carbono.

1160. 11º.- Procedimiento segun las reivindicaciones 1-10, caracterizado porque a lo menos durante el periodo de la reacción principal las sustancias activadoras de la reacción, formadoras de grupos terminales, se aplican en cantidades no mayores del equivalente 1/50, referido a la reacción formadora de los grupos terminales.

1165. 12º.- Procedimiento segun las reivindicaciones 1-11, caracterizado porque la adición en porciones de agentes activadores de la reacción se efectúa en periodos diferentes.

1170. 13º.- Procedimiento segun las reivindicaciones 1-12, caracterizado por añadirse diferentes sustancias activadoras de la reacción, y que esta añadidura se efectúa preferentemente con intervalo periódico.

14º.- Procedimiento segun las reivindicaciones 1-13, caracterizado porque hacia el fin de la reacción se añaden todavía sustancias de caracter preponderadamente básico.

1175. 15º.- Procedimiento segun las reivindicaciones 1-14, caracterizado por añadirse hacia el término de la reacción aminas poli-valentes de peso molecular elevado.

16º.- Procedimiento segun las reivindicaciones 1-15, caracterizado porque hacia la conclusión de la



1180. reacción se agregan sustancias con función alquilante.

17^o.- Procedimiento segun las reivindicaciones 1-16 , caracterizado porque hacia el término de la reacción se aditan sustancias de función alquilante que contienen todavía nitrógeno básico.

1185. 18^o.- Procedimiento segun las reivindicaciones 1-17 caracterizado porque el producto reaccional fundido se calienta todavía durante algun tiempo a temperaturas por encima de la genuina de la reacción, eventualmente al vacío.

1190. 19^o.- Procedimiento segun las reivindicaciones 1-18, caracterizado porque se opera al amparo de una capa protectora de una sustancia indiferente fundida.

20^o.- Procedimiento segun las reivindicaciones 1-19, caracterizado porque la sustancia protectora líquida o fusible se añade únicamente hacia el fin de la reacción.

1195. 21^o.- Procedimiento segun las reivindicaciones 1-20, caracterizado porque la sustancia protectora líquida penetra en corrientes finas desde abajo en la masa fundida.

1200. 22^o.- Procedimiento segun las reivindicaciones 1-21 , caracterizado porque la formación de los polimeros se efectúa en proceso continuo.

1205. 23^o.- Procedimiento segun las reivindicaciones 1-22 caracterizado porque el producto reaccional líquido es solidificado en toberas adecuadamente templadas y se saca por presión sin solución de continuidad en forma de varilla o cinta.

24^o.- "Procedimiento para la obtención de poli-anhidridos , moldeables , de elevada molecularidad, del ácido



144722

1210. amínico y derivados de los mismos sustituidos terminalmente con caracter preferentemente básico": tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de cuarenta hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 9 de Junio de 1939

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT.

P.P. de Juan-Gomez Acebo: