

169341

PATENTE DE INVENCION

SC. 581



169341

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la obtención de nuevos compuestos  
"a base de superpoliamidas".

Solicitantes: SOCIETE RHODIACETA domiciliada en 21 Rue Jean  
Goujon, Paris, Francia.

La presente invención se refiere a nuevos compuestos a base de superpoliamidas que se caracterizan porque contienen, a título de plastificantes, ésteres de sulfamidas aromáticas N-monohidroxiarcoiladas.

5. Los ácidos carboxílicos - o sus derivados; anhídridos, cloruros de ácidos, ésteres simples - de donde se extraen los expresados ésteres, pueden ser, bien monoácidos o poliácidos; a título indicativo, se han obtenidos buenos resultados con semejantes ésteres que resultan de la esterificación ya sea de monoácidos, como los ácidos acético, propiónico, butírico, caprónico o bien de diácidos, como el ácido oxálico, el ácido adípico, el ácido pimálico, o el ácido sebácico; con los diácidos el radical de sulfamida N-monohidroxiarcoilada puede esterificar ya sean los dos carboxilos, o bien uno solo, y ,
10. en este caso, el otro carboxilo, se esterifica, de preferencia,
- 15.



por un monoalcohol simple; por ejemplo alcohol metílico o etílico. Puede también partirse de ácidos que encierran en su cadena hidrocarbonada, agrupaciones de sustitución, por ejemplo hidroxilos, alcoilos, halogenos, o bien átomos o agrupaciones de átomos heterogeneos, por ejemplo, el oxígeno del azufre, las iminas, sustituidas o no.

20. En cuanto al resto de la alcool-sulfamida aromática puede, por su parte, comprender uno o varios núcleos y estar sustituida ya sea en el núcleo o en su cadena alcoolada, por grupos alcoolados, alcoxilados, halogenados, etc.

25. De todos modos, los ésteres de la clase en cuestión, muchos de los cuales son ya conocidos en sí mismos, pueden de un modo general, obtenerse fácilmente según los métodos usuales de preparación de los ésteres, por ejemplo por esterificación directa de función ácida sobre función alcoholica, por cambio de radicales alcoholicos o por acción de halogenuros de ácidos sobre alcoholes.

30. Las sulfamidas aromáticas N-monohidroxi-alcoholadas que se utilizan, por lo general como productos intermedios en la preparación de los expresados ésteres, pueden obtenerse del modo conocido, por ejemplo, por reacción entre un arilsulfocloruro y una oxialcooilamina, o por reacción de un óxido de alcoholeno o de una halohidrina de glicol sobre una sulfamida aromática en presencia de un agente alcalino. Ciertos productos obtenidos de este modo, son en realidad mezclas de varios cuerpos químicos, pero la experiencia ha demostrado que son susceptibles de dar ésteres perfectamente convenientes para la puesta en práctica de la presente invención; el Ejemplo I que sigue es una demostración de ello.

35. El modo de incorporar nuevos plastificantes

40.

45.



varía según los casos. Por ejemplo se puede incorporar el plastificante en la poliamida fundida, con o sin hinchamiento previo. También se puede operar en el seno de un disolvente común y aislar la composición plastificada, ya sea por evaporación del disolvente, o bien por precipitación por adición de un no-disolvente. Se puede, igualmente, trabajar la poliamida y el plastificante, en dispositivos mecánicos convenientes, de preferencia en caliente y a presión, eventualmente en presencia de pequeñas cantidades de un disolvente común al polímero y al plastificante.

De todos modos, los compuestos obtenidos pueden adaptarse a las aplicaciones más variadas. Principalmente puede utilizárselas para la fabricación de sustancias para enlucir, hojas, láminas, películas, polvos para moldear, dispersiones para las más diversas ejecuciones. Se obtienen, sea cual fuere el caso, composiciones muy homogéneas, que presentan principalmente una gran flexibilidad y mucha elasticidad, ausencia de exudación y una buena insensibilidad a la luz y al calor.

Es sorprendente que los ésteres anteriormente mencionados sean tan marcadamente convenientes como plastificantes de las superpoliamidas, pues si se les emplea con acetato de celulosa ordinario y particularmente con los derivados polivinílicos especialmente, no se obtienen ventajas apreciables con relación a sus plastificantes usuales, los cuales no son apropiados, por lo general, para las superpoliamidas.

Los ejemplos que siguen, dados como se comprenderá, a título de ejemplo indicativo ilustran ciertos modos de realización de la presente invención. Las partes están tomadas normalmente en peso.

Ejemplo 1.

Se utiliza como materia de partida un producto técnico obtenido de modo conocido, por la acción del óxido de etileno sobre la paratoluenosulfamida en presencia de sosa

80. cáustica. Este producto técnico contiene un 80% de N-monohidroxi-etiloparatoluenosulfamida, un 10% de N-dihidroxi-etiloparatoluenosulfamida y 10% de paratoluenosulfamida que no ha entrado en la reacción.

85. Se echa en un aparato apropiado 108 partes de este producto técnico, 100 partes de adipato dietílico y una solución alcohólica de etilato de sodio (Na 0,5 partes, alcohol absoluto 8 partes). Se calienta durante 6 horas a 100° y después a 200° C. y se extrae con éter después de refrigeración. Del extracto etérico se elimina el éter mediante

90. evaporación y después por destilación en el vacío el adipato de dietilo que no ha entrado en la reacción. Se obtienen 127 partes de una mezcla de adipato mixto de etilo y de N-monohidroxi-etiloparatoluenosulfamida y adipato neutro de N-monohidroxi-etiloparatoluenosulfamida.

95. Se pone a hinchar a la temperatura ordinaria en 6,5 partes de alcohol etílico a 80° GL, 65 partes de una interpoliamida en forma de granos, que resultan de la interpoli-condensación de 60% de adipato de hexametilendiamonio y 40% de ácido  $\epsilon$ -aminocaproico. Después calentando a reflujo, se

100. amasa la masa precedente hasta que se obtiene una fusión completa y homogénea.

Se añaden después 35 partes del adipato técnico precedente, 9 partes de bióxido de titanio, una parte de negro de humo y se continúa el amasado sin reflujo hasta que se

105. obtiene una masa de consistencia conveniente. Se calandra



después esta masa entre los cilindros calentados a 60-70° C. para eliminar los últimos residuos de disolvente, y se obtiene finalmente una hoja de una gran flexibilidad que puede adaptarse a las aplicaciones más variadas.

110.

Ejemplo 2.

Se utiliza como materia prima, una N-menhidroxi-  
etileparatoluenosulfamida pura, obtenida de modo conocido por  
reacción entre el paratoluenosulfocloruro y la monoetanelamina.

El adipato mixto se obtiene haciendo reaccionar

115.

la sulfamida oxietilada precedente con un exceso de adipato  
de dietilo, (700 partes para 215 partes de sulfamida) en  
presencia de estilato de sodio, en las mismas condiciones que  
en el ejemplo precedente. Se obtienen 335 partes de éster  
mixto.

120.

Durante la ebullición, a reflajo y con agita-  
ción, se hace disolver 110 partes de la misma interpeliamida  
que la utilizada en el ejemplo 1, en 890 partes de una mezcla  
de cloroforme-alcohol metílico 80/20.

Se añaden después, siempre con agitación,

125.

30 partes del adipato mixto preparado anteriormente, después,  
cuando la masa es bien homogénea, se filtra el coledión obtenido  
y se le cuele, una vez refrigerado, en un soporte a temperatura  
ordinaria. Se deja secar la capa depositada y se retira del  
soporte una película transparente que tiene gran flexibilidad

130.

y buena elasticidad.

Ejemplo 3.

Se emplean las mismas materias primas que en  
el ejemplo anterior pero con un exceso de sulfamida oxietilada  
(215 partes por 100 partes de adipato de dietilo). La esterifica-  
ción tiene lugar como en el ejemplo precedente. Se obtienen 225

135.



partes de ester simétrico.

Como se ha indicado anteriormente, se disuelven en 500 partes de una mezcla clorhidrina del glicol-alcohol etílico 1/2, 100 partes de una interpoliamida preparada partiendo de 50 partes de adipato de hexametilendiamonio 50 partes de sebazato decametilenodiamonico, despues se añaden 25 partes del adipato simétrico preparado anteriormente.

Despues se procede como se ha indicado en el ejemplo 2 y se obtiene una pelicula incolora y transparente dotada de una gran flexibilidad.

#### Ejemplo 4.

Calentando progresivamente hasta que se obtiene una homogeneización completa y una consistencia conveniente, se mezcla en 400 partes de una mezcla clorhidrina del glicol - isopropanol 1/3, 600 partes de una interpoliamida preparada a partir de 70% de adipato de hexametilendiamonio, 400 partes de malonato de etilo y de N-monohidroxi etilo p-toluenosulfamida (obtenido de una manera análoga al adipato mixto preparado como se ha explicado en el ejemplo 2), 20 partes de un colorante azul de la serie de las ftalocianinas. Se pasa después la masa amasada entre cilindros calentados a 60° C hasta que se eliminan los últimos vestigios de disolvente y se obtiene una hoja flexible, resistente y homogenea.

#### Ejemplo 5.

Actuando y agitando a reflujo, se disuelve en 750 partes de alcohol etílico a 80° GL, 250 partes de una interpoliamida obtenida de 50% de adipato de hexametilendiamonio y 50% de ε-caprolactamo. Después se añaden 35 partes de caprinato de N-monohidroxi etiloparatoluenosulfamida (preparado del mismo modo que el éster descrito en el ejemplo 3), 10 partes



de negro de humo y 2,5 partes de base Nigrosina.

170. Cuando se ha alcanzado la homogeneización del colodión así preparado se impregna con él, mantenido a 30-35° C. un tejido de algodón. Se aplican varias capas delgadas con secados intermedios hasta obtener un espesor suficiente. Finalmente se obtiene un artículo resistente flexible y brillante.

Ejemplo 6.

175. Se calienta a unos 150° C. 150 partes de N-monohidroxietiloparatolueno-sulfamida; 200 partes de benzoato de etilo y 0,5 parte de sodio (en forma de etilato).

180. Al cabo de 3 horas se destila en el vacío, el exceso de éter empleado, después se trata el residuo con 400 partes vol. de éter, lo que separa unos cristales de con un aceite del que se evapora el éter.

185. Se dispone así de 75 partes de una masa aceitosa poco soluble en el éter y en el agua, pero soluble en el bencol, en el alcohol, en la acetona y en el cloroformo, y constituida principalmente por benzoato de N-monohidroxietiloparatolueno-sulfamida.

190. Se disuelve durante la ebullición a reflujo, en 800 partes de una mezcla de alcohol isopropílico/agua 80-20 volumétrica, 200 partes de una interpoliamida obtenida partiendo de cantidades iguales de pimelato de heptametileno diamonio y de ácido  $\omega$ -aminoheptanoico. Se añade, con agitación lenta, 50 partes del ester preparado precedentemente, y se obtiene por último una masa bien homogénea que se puede tratar de la misma manera que la obtenida en el ejemplo 2.

Ejemplo 7.

195. Se calienta a reflujo, hasta alcanzar unos 250°, una mezcla de 150 partes de N-monohidroxietiloparatolueno-



- sulfamida, 300 partes de ftalato de dietilo y 0,5 parte de sodio (en forma de etilato). Al cabo de unas doce horas se interrumpe el calentamiento y se destila en el vacío el exceso de ftalato utilizado. Después de aislamiento y purificación usuales, se obtienen unas 200 partes de un aceite soluble en la acetona, el alcohol, el éter, la ciclohexanona, casi insoluble en el agua y constituida esencialmente por ftalato mixto de etilo y de N-monohidroxietiloparatoluenosulfamida. Este ester mixto se puede utilizar del mismo modo que el que se ha empleado en el ejemplo 4.

N O T A

- 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 altere su principio fundamental. También se hace constar que dicho invento corresponde a una patente presentada en Francia con fecha 7 de abril de 1944 n<sup>o</sup> 489.757, 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 patente de invención, por 20 años en España: "Procedimiento para la obtención de nuevos compuestos a base de superpoliamidas"; caracterizándose por lo siguiente:

- 1<sup>o</sup>.- Procedimiento para la obtención de nuevos compuestos a base de superpoliamidas, caracterizándose porque contienen a título de plastificantes, ésteres de sulfamidas aromáticas N-monohidroxiálcoiladas.
- 2<sup>o</sup>.- Procedimiento para la obtención de nuevos compuestos a base de superpoliamidas, caracterizándose por los puntos siguientes considerados separadamente o en combinación:

169341



- 9 -

- a) el ácido carboxílico es un diácido, b) el ácido carboxílico es el ácido adípico, c) la sulfamida aromática N-monohidroxi-alcoilada es el N-monohidroxietiloparatoluenosulfamida, d) el ácido carboxílico es un diácido esterificado de una parte por una sulfamida aromática N-monohidroxi-alcoilada y, por otra parte, por un alcohol alifático inferior; e) el éster utilizado es un producto técnico que resulta de la acción, sobre un ácido o sus derivados, de una sulfamida aromática N-monohidroxi-alcoilada que contiene varios cuerpos químicos y que se obtiene especialmente por reacción entre un sulfocloruro aromático y un amino-alcohol.
- 230.
- 235.

- 3<sup>a</sup>.- Procedimiento para la obtención de nuevos compuestos a base de superpoliamidas; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de nueve hojas escritas por una sola cara.
- 240.

Madrid 23 de marzo de 1945.

SOCIETE RHODIACETA.

Por Poder de J. GOMEZ ACEBO