



201633 B15

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE FIBRAS, CERDAS Y SIMI  
LARES", a favor de la firma alemana, Kunstseidefabrik BOBINGEN,  
US. Administration, de Bobingen-Augsburg-Land (ALEMANIA).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Como es sabido se obtiene, por policondensación de áci-  
dos omega-amino-carboxílicos con una cadena de carbono de, a  
lo menos, 5 átomos entre los grupos funcionales, o de derivados  
de tales aminoácidos aptos para la formación de poliamidas,  
como formilcompuestos, ésteres, o amidas, valiosísimas poliami-  
das hilables procedentes de la fusión, que resultan muy simila-  
res a los policondensados a base de diaminas y ácidos dicarbo-  
xílicos que se encuentran en el mercado, como nilón.

10. De este grupo ha llegado a obtener importancia técnica  
la poliamida del ácido epsilon-amino-caprónico. Esta, no obstan-  
te, no es obtenida por policondensación del aminoácido o de sus  
derivados con cadena abierta, sino por polimerización de epsi-  
lón-caprolactamo según el procedimiento de la patente suiza  
núm. 228.439.

15. Las poliamidas lineales presentan, a consecuencia de su



201633

- contenido en grupos amino primarios, un carácter básico, más o menos marcado, pudiendo teñirse, por lo tanto, por colorantes con grupos ácidos. Pero el número de estos grupos básicos, puesto que normalmente cada cadena puede presentar, a lo sumo,
5. un grupo amino como grupo final, es sólo muy limitado y por mucho más reducido como con las materias fibrosas animales, como la lana o la seda natural. Además, aún es bloqueada una parte de los grupos amino en posición final, por la estabilización de la longitud de cadena intermedia, usual en la téonica, por adición de reducidas cantidades de compuestos de carbono, como por ejemplo, de ácido acético, ácido benzoico, o ácido adípico excesivo, en la policondensación. Como es natural, resulta como consecuencia de ésto, una correspondiente disminución del poder de combinación del colorante.
- 10.
15. En la mencionada patente suiza, ya se alude a caminos que lo hacen incrementar las propiedades básicas de las poliamidas, introduciendo o adicionando al condensar, componentes con grupos básicos de acción adicional. Sin embargo, han surgido dificultades al llegar a la práctica esta variante de procedimiento. Así es que, fusiones de poliamida que fueron preparadas bajo empleo de adiciones amidables con nitrógeno básico de engarce alifático y terciario, resultan generalmente menos estables que fusiones de poliamida comparables que fueron obtenidas sin adiciones de esta índole. Ha sido posible comprobar de un modo inequívoco, como causa de la inestabilidad, en
- 20.
25. algunos casos, una disociación de los grupos amino en la fusión. Reacciones secundarias de tal índole, desde luego, resultan tan to más molestas, cuanto más tiempo ha de mantenerse la poliamida en su preparación y elaboración en estado fundido. Por lo
30. tanto, se presentan las circunstancias particularmente desfavo



201633

5- rables, si es polimerizado e hilado de modo continuo con un tiempo de mantenimiento relativamente elevado, un procedimiento que, por lo demás, se ha mostrado como especialmente cómodo y económico para la preparación y elaboración de la poliamida del ácido epsilon-aminocaprónico a base de epsilon-caprolactamo.

10. Ahora bien, el presente invento se refiere a un procedimiento para la fabricación de fibras, cerca y similares, caracterizado porque se hilan poliamidas lineales de la masa fundida, las cuales fueron obtenidas de modo que se sometió a la condensación componentes que forman amidas, como ácidos omega-aminocarboxílicos con una cadena de, a lo menos, 5 átomos-C entre los grupos funcionales (o sus derivados funcionales aptos para la formación de poliamidas), o respectivamente, sales de diaminas y ácidos dicarboxílicos con, a lo menos, 4 átomos-C entre los grupos funcionales (o sus derivados funcionales aptos para la formación de poliamidas), en presencia de materias conteniendo un radical bencimidazólico, aptos para participar en la formación de amidas.

20. Se ha mostrado, pues, que en virtud de la incorporación de grupos bencimidazólicos en las poliamidas, se evitan las dificultades antes mencionadas, pudiendo obtenerse polímeros esencialmente perfeccionados con respecto a su poder absorbente de colorante. Los bencimidazoles son bases relativamente muy fuertes, distinguiéndose frente a grupos amino terciarios, por una estabilidad térmica y química extraordinaria. Los bencimidazolcompuestos a utilizar según el invento pueden ser monofuncionales con respecto a la formación de amidas, es decir se puede emplear aminobencimidazoles sencillos, particularmente aminoalquilbencimidazoles, o carboxiben

25.

30.



201633

- cimidazoles, o respectivamente, carboxialquilbencimidazoles, eventualmente, asimismo, derivados formando amidas de estos compuestos, como los formilcompuestos o ésteres. No obstante, queda la adición de tales materias cuantitativamente limitada, debido al acortamiento de la longitud intermedia de cadena. Convenientemente, importa entre aproximadamente 1/300 y 1/150 mol. referida a un radical aminoácido en la poliamida. Por esta razón resulta más ventajoso, si se añaden bencimidazolcompuestos, que cada vez presentan dos grupos aptos para la formación de poliamidas. Entre éstos resultan otra vez particularmente valiosos los ácidos 2- $\omega$ -aminoalquil]-bencimidazolcarboxílicos. En lugar de los ácidos aminoalquilbencimidazolcarboxílicos bifuncionales, pueden usarse, asimismo, sales de diaminas y ácidos dicarboxílicos, en cuyo caso, entonces, a lo menos uno de los dos componentes, tiene que contener un radical bencimidazólico. En detalle entran en consideración, por ejemplo, las siguientes materias:
5. 2- $\omega$ -carboxibutil]-bencimidazol (a base de o-fenilendiamin-dihidrocloruro y ácido aminocaprónico-dihidrocloruro),
10. 2- $\omega$ -carboxioctil]-bencimidazol (a base de o-fenilendiamin-dihidrocloruro y ácido sebácico),
15. N- $\gamma$ -aminopropil]-bencimidazol (por transposición de bencimidazol con acrilnitrilo y hidrogenación),
20. diamina a base de 3,4,3',4'-tetraamino-difenil-tetrahidrocloruro y ácido aminocaprónico-hidrocloruro,
25. ácido di-carboxílico a base de 1,2,4',5'-tetraaminobenzol-tetrahidrocloruro y ácido adípico excesivo.

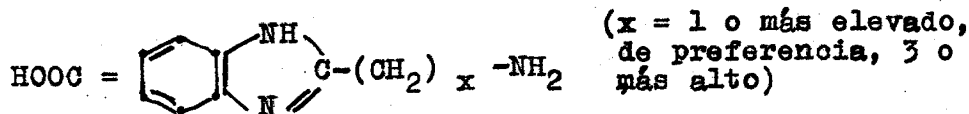
Resultan, no obstante, particularmente valiosos y aquí preferidos, los ácidos aminoalquilbencimidazolcarboxílicos, fácilmente obtenibles en estado puro, ante todo, los

30.



201633

de la fórmula general



5. Estos aminoácidos, no conocidos hasta el presente, son obtenidos por ebullición prolongada del ácido 3,4-diaminobenzoico con el hidrocioruro de ácido aminocarboxílico de seado en cada caso, por ejemplo, hidrocioruro de ácido gamma-aminobutírico, hidrocioruro de ácido épsilon-aminocaprónico, p hidrocioruro de ácido omega-amino-undecánico en ácido clorhídrico, aproximadamente quintuplo-normal.

10. Los ácidos aminocarboxílicos segregados por lejía de sosa diluída de sus dihidrocioruros, por regla general, resultan difícilmente solubles en agua fría, relativamente fácilmente solubles en agua caliente, pudiendo ser muy cómodamente purificados por recristalización de agua.

15. El ácido 2-Omega-aminopentil-bencimidazol-5-carboxílico, obtenido de este modo de ácido epsilon-aminocaprónico, forma hojitas incoloras, sólidas a la acción de la luz, del punto de fusión de aproximadamente 307°. El ácido resulta bien soluble, asimismo, en epsilon-caprolactamo caliente, de modo que la puesta en práctica técnica del procedimiento se presenta de una manera tan sencilla como puede imaginarse. En el caso de caprolactamo surte el adicionado ácido aminocarboxílico o la adicionada sal a base de ácido dicarboxílico y diamina, efecto de acelerador reaccional.

20. En lugar de los ácidos amínicos del tipo descrito, con grupo carboxilo en posición nuclear, pueden emplearse, asimismo, con ventaja, ácidos análogos, en los cuales el grupo carboxílico está separado del núcleo aromático por un radi

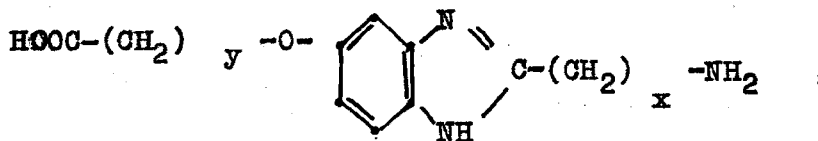
25.

30.

201633



oal alifático. Particularmente fácilmente accesibles son compuestos de la fórmula general



5. en la cual tiene
- x el mismo significado como arriba, mientras que
- y debe importar, de preferencia 3, o más. Un ácido de esta índole obtenido, por ejemplo, por transposición de N-benzoil-p-aminofenol con gamma-clorovaleronitrilo, nitración del nitrilo, convirtiéndole en ácido acético glacial, reducción del grupo nitro, y ebullición con ácido clorhídrico en presencia de hidrocioruro de ácido aminocaprónico excesivo.
- 10.

15. Resulta sorprendente y raro que en la reacción de ja de presentarse en los bencimidazoles que llevan hidrógeno en el nitrógeno del anillo, toda substitución en el grupo imino, de modo que, por consiguiente, no se presenta ni con los ácidos aminoalquilbencimidazolcarboxílicos preferidos, ni con diaminas o ácidos dicarboxílicos con radical bencimidazol incorporado, a pesar de trifuncionalidad formal, ninguna formación de redes entre cadenas diferentes. Se obtiene, además, más bien, con las temperaturas usuales en reacción, sin dificultad, fusiones de poliamidas altamente viscosas, prácticamente incoloras, bien hilables, sin disociación de dióxido de carbono, en virtud de descarboxilación térmica,
20. incluso con una duración reaccional extendida a 20 horas y más.
- 25.

30. Preferidas como substancias básicas de las fibras a preparar según el invento, son poliamidas a base de ácido omega-aminocarboxílico, o respectivamente, de derivados funcionales de tales, en particular de las poliamidas a base de ésp

201633



- silon-caprolactamo. Pueden ser empleados en su lugar, para llevar a cabo el procedimiento, con resultado tintóreo similar, asimismo, poliamidas a base de diaminas y ácidos dicarboxílicos con, a lo menos, cada vez, 4 átomos de carbono entre los grupos funcionales, o respectivamente, a base de derivados funcionales formando poliamidas de tales, como por ejemplo, a base de combinaciones de diaminas y ésteres carboxílicos, o de ácidos dicarboxílicos y formilcompuestos de diaminas. También en tales casos transcurre la condensación de modo lineal y sin formación de redes. Así resultan bien hilables de la fusión, suministrando hilos con aptitud tintórea esencialmente perfeccionada como poliamidas análogas sin radicales bencimidazólicos, las poliamidas a base de adipinato de hexametilendiamina con reducidas cantidades de ácido 2- $\omega$ -aminopentil-7-bencimidazol-5-carboxílico y de sebacinato de hexametilendiamina con una cantidad reducida de la sal a base de hexametilendiamina y ácido 2- $\omega$ -carboxibutil-7-bencimidazol-5-carboxílico.
5.                   entre los grupos funcionales, o respectivamente, a base de derivados funcionales formando poliamidas de tales, como por ejemplo, a base de combinaciones de diaminas y ésteres carboxílicos, o de ácidos dicarboxílicos y formilcompuestos de diaminas. También en tales casos transcurre la condensación de modo lineal y sin formación de redes. Así resultan bien hilables de la fusión, suministrando hilos con aptitud tintórea esencialmente perfeccionada como poliamidas análogas sin radicales bencimidazólicos, las poliamidas a base de adipinato de hexametilendiamina con reducidas cantidades de ácido 2- $\omega$ -aminopentil-7-bencimidazol-5-carboxílico y de sebacinato de hexametilendiamina con una cantidad reducida de la sal a base de hexametilendiamina y ácido 2- $\omega$ -carboxibutil-7-bencimidazol-5-carboxílico.
- 10.
- 15.

- Los hilos, obtenidos de las fusiones de poliamida según el invento, pueden ser mejoradas, del modo usual, por estirado y fijación, presentando la resistencia normal y una afinidad, aumentada en proporción con el importe de la adición, para colorantes y otros medios de tratamiento conteniendo grupos ácidos, como por ejemplo, curtientes, o medios auxiliares textiles de la índole de los ácidos alquilsulfúricos, o de los ácidos alquilarilsulfónicos.
- 20.
- 25.

- Para lograr un valioso efecto tintóreo de orden técnico, resultan suficientes ya cantidades relativamente reducidas en bencimidazolcompuestos bifuncionales, por ejemplo 1/200 a 1/10 mol referido a 1 mol de épsilon-caprolactamo. Pero se
- 30.

201633



puede utilizar, asimismo, cantidades más grandes, o más pequeñas, 1/200 mol de ácido 2-Ω-aminopentil]-bencimidazol-5-carboxílico ya produce un muy marcado incremento del poder de combinación de colorante.

5. Las fibras obtenibles de poliamidas según el invento, esencialmente perfeccionadas con respecto a su aptitud para fijar ácidos en comparación con las actuales fibras poliamídicas del comercio, como por ejemplo, Nilán, presentan el efecto de bloqueo que estorba a menudo al teñir con mezclas de colorantes, en grado considerablemente disminuido, resultando también más apropiadas para la tinción al cromo, de manera que el procedimiento representa un esencial enriquecimiento de la técnica. Tampoco presentan los hilos tendencia a la decoloración por la acción de la luz y no resultan más sensibles a los oxidantes (decolorantes) que las materias fibrosas análogas sin radicales de bencimidazol incorporados o adicionados por condensación.
- 10.
- 15.

EJEMPLOS:

- 1).- 1 molécula-gramo de épsilon-caprolactamo es calentado bajo adición de un dos por ciento de agua y 0,01 molécula-gramo de ácido 2-Ω-aminopentil]-bencimidazol-5-carboxílico, bajo exclusión de oxígeno durante 20 horas a 260°. La poliamida de color marfil obtenida (punto de fusión 210°, viscosidad relativa en solución a 1% en ácido sulfúrico concentrado: 2,54) es hilada de la fusión y convertida, del modo usual, en hilos sólidos, orientados por estirado.
- 20.
- 25.

Frente a hilos de comparación a base de épsilon-caprolactamo polímero sin adición del bencimidazol compuesto, presenta el material de hilatura, aproximadamente, el doble poder de absorción para Alizarinreinblau FFB (azul puro de alizarina

30.

201633



FFB) (ácido 2-bromo-1-amino-4-p-toluidino-antraquinon-monosulfónico).

- 2).- Se procede conforme al Ejemplo 1, pero utilizando, en vez de 0,01 molécula gramo, aquí 0,05 molécula-gramo de ácido 2- $\omega$ -aminopentil-bencimidazol-5-carboxílico. El poder de combinación para Alizarinreinblau FFB (azul puro de alizarina FFB) ha quedado aumentado frente a material de comparación sin adición, al aproximadamente cuádruplo valor. La poliamida funde a 207° C., viscosidad relativa 2,36.
5. 3).- 1 molécula-gramo de épsilon-caprolactamo es calentada bajo adición de un dos por ciento de agua y 0,02 molécula-gramo de ácido 2- $\omega$ -aminopropil-bencimidazol-5-carboxílico durante seis horas a 250° C. La fibra producida de esta poliamida absorbe al teñor con Alizarinreinblau FFB (azul puro de alizarina FFB) en presencia de ácido un aproximadamente 100 por ciento de colorante más que material de comparación sin adición. Como muestra la comparación con el Ejemplo 1, resulta el aumento de afinidad, en el caso de aminoácido con cadena aminoalquímica más corta, más reducido.
10. 4).- 1 molécula-g de épsilon-caprolactamo es calentado con 0,01 mol de la sal a base de un mol de 2,2'-di- $\omega$ -aminopentil-benzo-1,2,4,5-di-imidazol y ácido 2- $\omega$ -carboxibutil-bencimidazol-5-carboxílico y un dos por ciento de adipinato de hexametilendiamina durante 6 horas a 255-260° C. La poliamida convertida del modo usual por hilado en fibras presenta al teñor con Alizarinreinblau FFB (azul puro de alizarina FFB) una absorción de colorante de un 280 por ciento referida a material comparativo.
15. 25.

El diaminopentil-benz-di-imidazol es obtenido por ebullición durante 18 horas de 0,1 molécula-g de 1,3,4,6-tetra-

30.

201633



5. -aminobenzol-tetrahydrocloruro con 0,22 molécula-g de ácido épsilon-aminocaprónico-hidrocloruro en 750 cm<sup>3</sup> de 5-n-HCl. Del cloruro se obtiene la base libre en forma de agujitas incoloras que después de la recristalización de agua funden a 291°C. La base forma un tetrahydrocloruro (Cl comprobado 29,5%, calculado 29,95%).

10. El ácido dicarboxílico es obtenido del modo análogo por ebullición durante 10 horas de 0,1 molécula-g de ácido 3,4-diaminobenzoico y 0,2 molécula-g de ácido adipico en 200 cm<sup>3</sup> de 5-n-HCl- El ácido es obtenido de la solución acuosa del hidrocloruro (Cl comprobado 11,8%, calculado 11,9%) por adición de acetato sódico. Punto de fusión después de la recristalización de ácido acético glacial: 257°C., rendimiento de un 75 por ciento de la teoría.

15. 5) 1 molécula-g de adipinato de hexametildiamina y 0,02 molécula-g de ácido 2-[omega-aminopentil]-bencimidazol-5-carboxílico son calentados en presencia de un 40 por ciento de agua, referido a la cantidad total de los componentes reaccionales, durante 2 horas en el autoclave a 220°, reduciendo la presión después de alcanzadas 15 atmósferas efectivas, paulatinamente a presión atmosférica, en cuya operación es aumentada simultáneamente la temperatura a 280°. Finalmente la fusión es mantenida aún dos horas a 280°. La poliamida obtenida (punto de fusión aproximadamente 252°C., viscosidad relativa en solución al uno por ciento en ácido sulfúrico concentrado 2,4) es hilada según el procedimiento de hilatura de fusión calcinada del modo usual. Se obtienen hilos sólidos, bien estirables, de excelente propiedad tintórea.

20. La invención, dentro de su esencialidad, podrá llevarse a la práctica en otras variantes de realización que difie

25.

30.



201633 Bu

5. ran en detalle de las indicadas a título de ejemplo, a las que alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios, temperaturas, proporciones y tiempos más adecuados a cada caso: por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de la invención.

N O T A

10. Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que la presente solicitud se acoge a los derechos de prioridad de la patente suiza nº 64.404, depositada con fecha 30 de enero de 1951, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

15. 1ª.- Procedimiento para la preparación de fibras, cerdas y similares, caracterizado porque se hila poliamidas lineales de la masa de fusión, las cuales fueron obtenidas sometiendo componentes que forman poliamidas, como ácidos omega-aminocarboxílicos, con una cadena de, a lo menos, 5 átomos-C entre los grupos funcionales (o sus derivados funcionales aptos para la formación de poliamidas), o respectivamente, sales de diaminas y ácidos dicarboxílicos con, a lo menos, 4 átomos-C entre los grupos funcionales (o sus derivados funcionales aptos para la formación de poliamidas) en presencia de materias conteniendo un radical bencimidazol, aptos para participar en la formación de amidas, a la condensación.

25. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se hila poliamidas que fueron obtenidas en proporción preponderante a base de los lactamos de ácidos omega-

201633



-aminocarboxílicos.

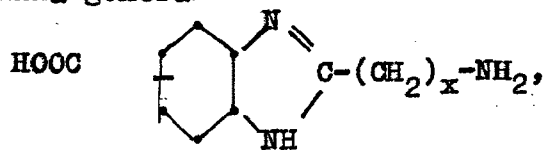
3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque se elabora poliamidas a base de épsilon-caprolactamo.

5. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se hila poliamidas que han sido obtenidas en su parte preponderante a base de ésteres de ácidos dicarboxílicos y diaminas, o respectivamente, ácidos dicarboxílicos y formilderivados de diaminas.

10. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se adiciona bencimidazolcompuestos que presentan en cada caso dos grupos aptos para la formación de amidas.

15. 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 5ª, caracterizado porque se utiliza como bencimidazolcompuestos, ácidos omega-aminocarboxílicos con radicales bencimidazólicos incorporados.

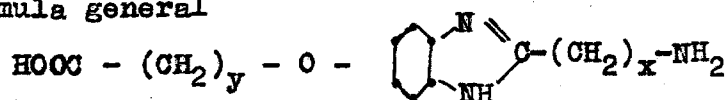
20. 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 5ª, caracterizado porque se emplea ácidos aminocarboxílicos de la fórmula general



en la cual significa x un número entero, de preferencia 3, o más.

25. 8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 5ª, caracterizado porque se usa ácido 2-[omega-aminopentil]-bencimidazol-5-carboxílico.

30. 9ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 5ª, caracterizado porque se utilizan ácidos aminocarboxílicos de la fórmula general



201633



en la cual  $x$  y  $y$  significan números enteros, de preferencia 3 o más.

5. 10ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 5ª, caracterizado porque se emplean como materiales de adición sales a base de diaminas formando amidas y ácidos dicarboxílicos formando poliamidas, en los cuales, a lo menos, un componente contiene el radical bencimidazólico.

10. 11ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caraoterizado porque sobre 1 mol del ácido aminocarboxílico, en el que está basada la poliamida, se adiciona 1/100 a 1/10 mol de un componente de actividad bifuncional con radical bencimidazólico.

15. 12ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 3ª, caracterizado porque se polimeriza épsilon-caprolactamo bajo adición de 1/200 mol a 1/10 mol de un ácido 2- $\omega$ -aminopentil-7-bencimidazol-carboxílico.

20. 13ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 12ª, caracterizado porque se utiliza ácido 2- $\omega$ -aminopentil-bencimidazol-(5)-carboxílico.

20. 14ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 13ª, caracterizado porque la polimerización tiene lugar en procedimiento continuo con tiempos de mantenimiento de, aproximadamente, 12-20 horas.

25. 15ª.- Procedimiento para la fabricación de fibras, cerdas y similares.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de trece hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 29 de enero de 1952.

P.a.

JOSE ENRIQUE MORALES  
P. P.