

222630

222630



MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
P A T E N T E D E I N V E N C I O N  
en E s p a ñ a  
por veinte años

a nombre de FARBWERKE HOECHST AG. vormals Meister Lucius & Brüning, residente en Frankfurt (Main) - Hoechst, República Federal Alemana por:

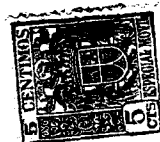
"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE  
COPOLIAMIDAS".

5 Se ha propuesto ya fabricar polímeros de condensación de estructura ramificada o reticular calentando a temperatura de reacción, hasta alcanzar el grado de condensación deseado, ácidos  $\omega$ -aminocarboxílicos apropiados para formar productos de policondensación lineares o sus derivados funcionales, como esterés, amidas, lactamas, nitrilos, eventualmente en presencia transitoria de agua y/o en presencia de disolventes indiferentes con cantidades subordinadas de ácidos policarboxílicos resinosos y, especialmente, de ácidos carboxílicos de polivinilo o los derivados funcionales de los mismos,  
10 que por sí solos o en presencia de agua son capaces de formar



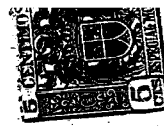
15 amidas, con acidos aminocarboxilicos, o con derivados de estos  
que forman amidas. Para la reaccion con estos ácidos aminocarbo  
xilicos o sus derivados funcionales han sido recomendados por e-  
jemplo los acidos carboxilicos de polivinilo, sus esterres o ami-  
das, por ejemplo, el acido poliacrílico, el metilester del acido  
20 poliacrílico o la amida del acido poliacrílico, y ademas otros co-  
polimeros cualesquiera de acidos sin saturar y de sus derivados  
funcionales con otros compuestos de vinilo que no poseen substi-  
tuyentes que participen en la policondensación. Se comprobó enton-  
ces que, siempre que no estén presentes materias di- o polifun-  
cionales del mismo sentido que reaccionen con acidos carboxilicos  
con formación de esterres o de amidas, como aminas diprimarias, gli-  
coles, aminoalcoholes primarios, tales productos de condensación,  
25 a pesar de su estructura más o menos ramificada, pueden hilarse  
desde una solución o masa de fusión en hilos de buena calidad y  
orientables, siempre que se haya alcanzado un suficiente grado de  
condensación. Los productos obtenidos por este procedimiento se  
caracterizan por una más acentuada hidrofília y una mayor capaci-  
30 dad de reacción, y, especialmente pueden ser reticulados con faci-  
lidad en caliente en productos insolubles, no fusibles ya sin des-  
composicion, mediante tratamiento ulterior con compuestos bifun-  
cionales, por ejemplo di-isocianatos o diaminas.

35 En un desarrollo ulterior parcial de este conocido  
procedimiento se obtienen ahora, según la invención, productos par-  
ticularmente interesantes y valiosos haciendo reaccionar acidos  
aminocarboxilicos formadores de poliamidas, y respectivamente de-  
rivados funcionales de los mismos, ante todo lactamas, con inclu-  
sion de las correspondientes poliamidas, que en el sentido de la  
40 invención valen como derivados funcionales, eventualmente, en pre-  
sencia de agua, a temperatura de formación de poliamidas, con po-



45 limeros de vinilo constituidos esencialmente por heterociclos vi  
nilados nitrogenados, pero que al propio tiempo contienen grupos  
carboxilos o grupos carboxilos transformados funcionalmente, des  
pues de lo cual los productos de reaccion son, eventualmente, mo  
50 dificados aún mediante un ulterior tratamiento con sustancias que  
reaccionan con grupos carboxilos o grupos carboxilos modificados  
funcionalmente a temperatura adaptada a su capacidad de reaccion.  
Los polimeros de vinilo reaccionan entonces con sus grupos carbo  
xilos, y, respectivamente, sus grupos carboxilos modificados fun  
55 cionalmente, con los grupos aminos terminales de las cadenas de  
poliamidas, de forma que en el caso del procedimiento conocido se  
obtienen copoliamidas. Estas copoliamidas pueden ser más o menos  
ramificadas, siempre que las cadenas de moleculas contengan una  
pluralidad de grupos carboxilos y, respectivamente, de grupos car  
boxilos modificados. Esta ramificación puede ser llevada hasta la  
reticulación si se añaden ademas adecuados medios de reticulación,  
por ejemplo, compuestos di - o polifuncionales frente a grupos car  
60 boxilicos. Para la esencia de la invención carece de importancia  
el modo como los grupos carboxilos o los grupos carboxilos modifi  
cados están combinados en polimeros de vinilo, y respectivamente,  
como se han formado, por ejemplo, por oxidación de polimeros de  
vinilo de elevado peso molecular, de modo que en el caso limite  
solo los grupos terminales pueden llevar grupos carboxilos o gru  
65 pos carboxilos sustituidos. Sin embargo, se emplean preferiblemen  
te polimeros de vinilo obtenidos sometiendo a la copolimerización  
con heterociclos vinilados nitrogenados un acido sin saturar ade  
cuado cuando menos como co-componente, o uno de sus derivados mo  
dificados funcionalmente en el grupo carboxilo.

70 Heterociclos nitrogenados son ante todo las lactamas  
de vinilo, como el N-vinilpirrolidona, N-vinilpiperidona, N-vi-



nilcaprolactama, además la N-vinilsuccinimida, imida del ácido N-vinildiglicólico, N-vinilimidazol, N-vinilbencimidazol, 2-vinilpiridina, 2-viniltiazol.

75 Como componentes ácidos son por ejemplo de considerar el ácido acrílico, el metilester del ácido acrílico, el ácido metacrílico, la amida del ácido acrílico, el nitrilo del ácido acrílico, el anhídrido del ácido maléico y el anhídrido del ácido itaconico.

80 La producción de tales copolímeros que en su molécula puede, eventualmente, contener también otros componentes monómeros, como por ejemplo, el estireno, indiferentes en la policondensación, puede haber tenido lugar por los métodos corrientes, por ejemplo, por polimerización en presencia de formadores de radicales, como nitrilo de ácido azo-diisobutírico, en acetona o solución de dioxano, o por polimerización en bloque, solución o dispersión en presencia de peróxidos, por ejemplo, agua oxigenada y, respectivamente, en sistemas redox. La proporción de los componentes ácidos en estos copolímeros es elegida, preferiblemente, baja y puede, por 85 ejemplo, encontrarse entre un 2 y 20% del copolímero. En igualdad de otras condiciones, se le elegirá tanto más bajo cuanto más bajo es el peso molecular del polímero de vinilo. Para fines especiales, puede también ser elegida más alta, por ejemplo, de un orden de magnitud del 50%. El peso molecular del polímero de vinilo puede oscilar dentro de límites relativamente amplios y, convenientemente, se emplean aquellos de pesos moleculares comprendidos entre 90 15000 y 50000.

95 La policondensación con ácidos aminocarboxílicos o sus derivados, como por ejemplo, el ácido  $\gamma$ -aminoheptílico,  $\epsilon$ -caprolactama, nitrilo del ácido  $\alpha$ -amino-monílico, ácido N-formil- $\epsilon$ -aminocaprónico, así como poliamidas de peso molecular más o menos 100



105 elevado, por ejemplo el ácido aminocaproico, se realiza de la manera corriente, para lo cual se trabaja convenientemente en el caso de caprolactama y con empleo de poliamidas, pero siempre en el de compuestos hidrolizables que como las amidas o los vitrilos separan amoníaco, en presencia de agua.

110 Para acelerar la reacción, es conveniente trabajar a presión en la primera fase. Preferiblemente, se lleva la reacción de manera continua en unión de formación, especialmente, de hilado, especialmente cuando como materias primas se emplean lactamas que, debido a su excelente acción solvente, son particularmente ventajosas para muchos de los polímeros de vinilo para considerar. En caso de necesidad y, especialmente, cuando se emplean poliamidas de ácidos aminocarboxílicos, cuando menos en parte, la cantidad de agua es elevada de forma que cuando menos a temperatura de reacción se forma pronto una fase homogénea. Con el procedimiento continuo se evita una sollicitación del material, perjudicial en determinadas circunstancias, debida a una nueva fusión.

120 En general, no es necesaria una adición de los corrientes agentes estabilizadores, corrientemente interruptores de cadena monofuncionales, porque los polímeros de vinilo para condensar según la invención desempeñan esta función. La cantidad de materia adicional para emplear según la invención de acuerdo con el peso molecular deseado depende, por tanto, de la cantidad de los grupos ácidos o de la acidez latente. Como a veces -y, precisamente, cuando hay presencia de relativamente muchos grupos carboxilos- se produce formación de imida, la cantidad de materia adicional no puede determinarse sin más por cálculo, pero puede ser comprobada con facilidad mediante una sencilla serie de ensayos. En general, esta cantidad se encuentra, para productos hilables, entre 1/50 y 1/200 de equivalente de carboxilo y, respectivamente, de carboxilo latente, refe-

125

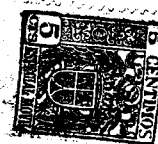
130



rído a 1 mol de aminoácido y, respectivamente, de derivado de aminoácido, por ejemplo, caprolactama o un resto de aminoácido en una poliamida dada.

135           Para compensar la pérdida de grupos básicos por condensación del carboxilo de los compuestos de vinilo con grupos ami  
nos terminales de las cadenas de poliamida, se puede -si el polime  
ro de vinilo añadido no contiene ya un número suficiente de grupos  
básicos- añadir ya en la condensación, en caso de trabajo continuo  
140 convenientemente solo hacia el final, compuestos monofuncionalmen  
te activos con grupos básicos indiferentes en la reacción, como por  
ejemplo, aminas plurivalentes o aminoalcoholes, como 6-pirrolidino-  
hexanol-(1), 6-morfolinohexanol-(1), 6-pirrolidino-hexil-amin-(1),  
2-(5-aminoamil)-bencimidazol. Además, mediante adición de pequeñas  
145 cantidades de materias di- o polifuncionales susceptibles de reac-  
ción con los grupos carboxilos, como por ejemplo, hexametilenglicol,  
hexametilendiamina, 6-amino-hexanol-(1), dipropilentriamina, N-metil-  
di-( $\beta$ -aminopropil)-amina a la mezcla de reacción, aquí también pre-  
feriblemente solo en una fase avanzada de la reacción, se puede pro  
150 vocar una reticulación controlada obteniéndose productos que no pue  
den ya ser elaborados desde la masa de fusión, aunque si por proce-  
dimiento termoplastico mediante prensas o rodillos. Para ello son  
de considerar principalmente copolímeros de bajo peso molecular,  
eventualmente, con agentes de reticulación, por ejemplo, diepóxi-  
155 dos. De este modo pueden obtenerse, por ejemplo, cuerpos planos  
parecidos al cuero.

Los productos del procedimiento se distinguen precisa-  
mente, en forma de cuerpos de gran superficie, como fibras, hilos  
u hojas, por su gran reactividad a muchos colorantes, por ejemplo,  
160 colorantes de tina, y muchos productos auxiliares textiles, espe-  
cialmente, sustancias de caracter curtiente, y precisamente, los



165 del grupo de los polifenoles. En general, son considerablemente más hidrófilos que las poliamidas análogas sin adición de los po-  
límeros de vinilo del tipo definido. Además, como los conocidos  
170 productos de análoga estructura, especialmente, cuando se emplean  
polímeros de vinilo ricos en carboxilo, admiten posteriores reaccio-  
nes con compuestos mono o plurivalentes que están en condiciones  
de reaccionar con grupos carboxilos o con grupos carboxilos modi-  
ficados funcionalmente, por ejemplo, con grupos de imidas de áci-  
dos, eventualmente, por ejemplo con aminas mono o plurivalentes con  
hidrógeno en cuando menos un átomo de nitrógeno, isocianatos y ma-  
terias que separan isocianato en el calor, además carbodimidias, o  
175 xidos de alqueno y otros más. Tales reacciones posteriores pueden  
ser realizadas tanto en el producto de reacción formado como sin  
formar.

Los polímeros acabados pueden ser tratados posteriormen-  
te en solución, masa de fusión o en estado de formación, por ejem-  
plo, en forma de fibras, también con aminocompuestos que introducen  
adicionalmente grupos básicos en el polímero. Por ejemplo, se pue-  
180 de tratar hasta la saturación hilos que contienen grupos carboxilos  
libres con bases, como 6-pirrolidohexilamina-(1) ó 2-(5-aminoamil)  
bencimidazol y calentarlos luego, previo secado, a una temperatura  
a la que se produce condensación, eventualmente, con exclusión del  
oxígeno del aire. Si para ello se emplea aminas con dos o más gru-  
185 pos aminos básicos amidables, se produce simultáneamente reticula-  
ción, conservándose sin embargo la capacidad de aumento de volumen  
en agua o alcohol.

Ejemplo 1:

190 Caprolactama que contiene un 10% de agua, es calentada  
a presión con un 10% de un copolímero constituido por 5 partes de  
ácido acrílico y 95 partes de vinilpirrolidona de grado mediano de



polimerización durante dos horas a 270° y luego, con creación de un debil vacío, durante 1 hora a 250°. Se obtiene una masa fundida prácticamente incolora que puede ser hilada en seguida en hilos fuertes y bien extensibles. También después del lavado de la lacta ma monomera, se distinguen mediante una capacidad de coloración particularmente buena, por ejemplo con colorantes de acetato, colorantes azoicos y colorantes de tina, Los hilos tienen también una elevada afinidad a las materias curtientes, especialmente, a las materias curtientes fenolicas. En comparación con hilos de caprolactama corriente, la absorción de agua en caso de completa saturación ha aumentado en un 100%, aproximadamente, mientras que el punto de fusión, ha quedado invariado.

#### Ejemplo 2:

Se policondensan 90 partes de caprolactama y 10 partes del copolimero de un 90% de vinilpirrolidona, 5% de N-vinilimidazol y un 5% de ácido acrílico en corriente continua con adición de un 5% de agua, referido a la suma de los componentes. La masa de fusión de lactama con las adiciones es conducida por un tubo de presión calentado a 270°, en el cual queda 40 minutos. Ilega luego con descarga de presión, mediante una bomba, a un recipiente de vacío en el cual las partes volátiles son separadas por destilación a presión reducida. La masa de fusión liberada ampliamente de monomeros es hilada en hilos por una cabeza de hilado de construcción corriente. Los hilos hidrófilos así obtenidos muestran una afinidad muy grande a los colorantes con grupos ácidos y, en estado rizado, son muy adecuados para ser mezclados con la lana.

#### REIVINDICACIONES

1ª.- Procedimiento para la obtención de copoliámidas, que pueden ser ramificadas y, eventualmente, también reticuladas, caracterizado por el hecho de que a temperatura de formación de poliámidas



225 y, eventualmente, en presencia de agua se transforman ácidos aminocarboxílicos que forman poliamidas y respectivamente sus derivados funcionales, ante todo lactamas, con inclusión de las correspondientes poliamidas, con polímeros de vinilo constituidos, esencialmente, con heterociclos vinilados nitrogenados, pero que contienen al propio tiempo grupos carboxilos o grupos carboxilos funcionalmente modificados, después de lo cual los productos de reacción son, eventualmente, modificados aún mediante un ulterior tratamiento con sustancias que reaccionan con grupos carboxilos o grupos carboxilos funcionalmente modificados a temperatura adaptada a su capacidad de reacción.

235 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de hacerse reaccionar materias formadoras de poliamidas con copolímeros de vinilo, los cuales, además de restos de un ácido sin saturar capacitado por la copolimerización y, respectivamente, de un derivado funcional del mismo, contienen como componentes esenciales compuestos heterociclos vinilados nitrogenados y, especialmente, lactamas de vinilo.

240 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado por el hecho de que a la mezcla de reacción y, preferiblemente, solo hacia el final de la reacción, se le añaden materias di- o polifuncionales que reaccionan con grupos carboxílicos (reticulación primaria).

245 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado por el hecho que a la mezcla de reacción se le añaden solo una fase avanzada de la reacción diaminas primarias-terciarias.

250 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 4), caracterizado por el hecho de realizarse la reacción, en su primera fase, bajo presión.

6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 5), caracterizado por el hecho de realizarse de forma continua la reacción formadora de poliamidas.

222630



7<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2), 4) a 6), caracterizado por el hecho de emplearse como medios de modificación ulterior materias di- o polifuncionales frente a grupos carbonilos.

8<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2), 5) y 6), caracterizado por el hecho de emplearse como medios modificadores aminas polivalentes que contienen cuando menos un grupo amino terciario y cuando menos un grupo amino primario.

9<sup>a</sup>.-PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COPOLIAMIDAS.

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

Madrid, a 7 de septiembre de 1.955.

P. P. Guillermo Estiure