

mc/

229750

Caso P 11

229750

30 JU



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

=====

a favor de

PERFOGIT Società per Azioni - de nacionalidad italiana -  
domiciliada en MILANO (Italia) Via Omenoni, 2

por:

" Procedimiento para la fabricación de polímeros sintéticos "

-----:oOo:-----

M e m o r i a     D e s c r i p t i v a

Este invento se refiere a la fabricación de una  
nueva serie de productos de policondensación que tienen la  
propiedad de poderse reducir a filamentos, fibras, crines

30 JUN



películas y objetos útiles diversos.

Estos policondensados se caracterizan porque contienen uno o más grupos sulfónicos  $O=S=O$  en la molécula unitaria, con la particularidad de que estos grupos se hallan separados de los grupos reactivos capaces de condensación por no menos de un grupo que contenga uno o más átomos de carbono, con preferencia por un grupo  $-CH_2-$  o  $-C_6H_4-$ .

5

Como se verá por los ejemplos, estos policondensados se obtienen haciendo reaccionar, según la técnica conocida, ácidos dibásicos con diglicoles, o ácidos dibásicos con diaminas, o aminoácidos o hidroxiaácidos entre sí, o una combinación cualquiera de los precedentes reactivos o de sus derivados policondensables, con la condición de que al menos uno de los reactivos enumerados contenga un grupo sulfónico  $O=S=O$  en la molécula.

10

15

Ejemplos no limitativos de estos ácidos dibásicos, diglicoles, diaminas, aminoácidos e hidroxiaácidos se enumeran en la tabla que se acompaña al final de esta memoria.

20

Con referencia a la citada tabla, se relacionan con el presente invento los productos que se obtienen por policondensación de

Acidos sulfondibásicos con diglicoles normales

" " con sulfondiglicoles

25

" " con diaminas normales

" " con sulfondiaminas

Acidos dicarboxílicos normales con sulfondiglicoles

" " " con sulfondiaminas

Sulfonaminoácidos entre sí.

30

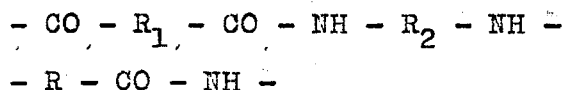
Sulfonhidroxiaminoácidos entre sí.

Además de hacer reaccionar uno de los compuestos o

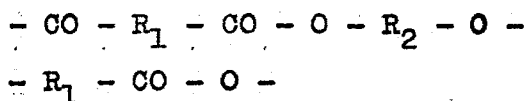


5 pares de compuestos de las clases enumeradas, para obtener, según los casos, una poliamida o un poliéster de nuevo tipo, se pueden poner en reacción dos compuestos o dos pares de compuestos, o un compuesto con un par de compuestos, para obtener copolímeros que asimismo se incluyen en el presente invento. De este modo se puede obtener una poliesteramida a partir de un ácido sulfondibásico con un diglicol o una diamina, o de un sulfonaminoácido con un ácido dicarboxílico y una diamina o una sulfondiamina, o con una cualquiera de las muchas combinaciones posibles entre las varias clases de compuestos antes mencionados.

15 En el caso de poliamidas puras, se tienen, como es notorio, dos tipos de unidades de estructura, con lo que se designa el conjunto de grupos que, repetidos sin variaciones cierto número de veces, forman la cadena molecular polimérica. Los dos tipos son:



20 En el caso de poliésteres puros, se tienen los dos tipos siguientes:



En el caso de poliesteramidas, la unidad estructural comprenderá asociaciones de los tipos amídico y estérico.

25 En los polímeros obtenidos según el procedimiento de este invento, los grupos sulfónicos se encuentran en el radical R, en el radical R<sub>1</sub>, o en uno al menos de los radicales R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>; y no están en el extremo de estos radicales, a los que se hallan unidos los grupos -CO-, -NH-, -O-, que son todo lo que resta después de la policondensación de los grupos reactivos iniciales de los extremos de las moléculas mono-

30



méricas, sino distanciados de los extremos por interposición de uno o más grupos que comprenden por lo menos un átomo de carbono, como un grupo metilénico o bencénico.

5 Todos estos posibles casos de polímeros, pueden resumirse diciendo que se trata de polímeros que comprenden en su cadena molecular grupos sulfónicos  $O=S=O$  separados, por interposición de no menos de un grupo con uno o más átomos de carbono, de los grupos  $-CO-X-$  que se repiten en la cadena, y en los que X es un átomo de oxígeno  
10 o un grupo  $-NH-$ .

El proceso de policondensación de los poliésteres, por reacción de los ácidos dicarboxílicos con los diglicoles, se desarrolla normalmente partiendo, con preferencia, de los ésteres dimetílicos, dietílicos y homólogos de los  
15 ácidos dicarboxílicos; reesterificando con los glicoles a la temperatura más adecuada, y eliminando el alcohol del éster. Luego se procede de ordinario a la destilación del exceso de glicol y a la policondensación propiamente dicha, elevando la temperatura y haciendo proseguir la reacción  
20 con descenso de la presión hasta vacío intenso (5-10 mm. de  $H_g$ , hasta 0,01-0,5 mm.). La temperatura, la duración y el grado de enrarecimiento determinan la viscosidad del producto final, que se puede obtener como la más a propósito para cualquier aplicación considerada. Las policondensaciones se pueden realizar empleando o no catalizadores,  
25 como magnesio metálico, óxido de plomo, borato de cinc, calcio metálico y otros conocidos en la técnica.

De manera análoga se procede a la policondensación de los hidroxiácidos, los cuales poseen la propiedad de  
30 reaccionar consigo mismos.

El proceso de policondensación de las poliamidas se



efectúa asimismo de acuerdo con la técnica conocida. Se prepara ante todo la sal, haciendo reaccionar el ácido dibásico con la diamina en solución alcohólica o acuosa, según el grado de solubilidad de los componentes. Seguidamente se condensa la sal por fusión o calentamiento a la temperatura más adecuada, en ausencia o presencia de agua o de otros disolventes. Durante la condensación se elimina el agua de reacción, cuyos últimos indicios se separan de ordinario en vacío. Aún en este caso, la temperatura, la duración y el grado de vacío determinan las viscosidades finales del producto, que pueden elegirse de este modo como las más apropiadas para cada empleo que interese.

De modo análogo se obtienen los policondensados de los aminoácidos, que también tienen la propiedad de reaccionar entre sí.

No es distinto el método seguido para obtener copolímeros.

En la condensación de los poliésteres, las poliamidas y las poliesteramidas según el presente invento se pueden emplear estabilizadores adecuados de cadena, conocidos en la técnica corriente, y en general constituidos por reactivos que tienen un solo grupo funcional, como monoácidos o monoaminas, o más grupos funcionales, los cuales sirven para substraer a la policondensación una parte de los grupos reactivos terminales que toman parte en la reacción, y por ello para limitar al punto justo la viscosidad del producto final.

En la preparación de los policondensados de que trata la presente patente pueden agregarse pigmentos apropiados para opacificar la masa o comunicarle los diversos colores deseados, haciéndolo en una cualquiera de las fases de



la condensación, o bien después, antes del empleo o durante el mismo. En general, tienen aplicación los diversos recursos de la técnica de policondensación.

5 Los filamentos, las fibras, las crines y las películas que se obtienen por el procedimiento de la presente invención, con la técnica normal de hilatura por extrusión consecutiva a fusión, tienen la propiedad de poderse estirar en frío, o en todo caso sin emplear temperaturas superiores o próximas a la de ablandamiento. Una vez estirados, los productos adquieren características mecánicas  
10 valiosas, que los hacen apropiados para aplicaciones textiles e industriales.

Se entiende por viscosidad intrínseca  $\eta_i$ , que servirá para caracterizar los polímeros de los ejemplos, el  
15 cociente matemático

$$\eta_i = \frac{2,303 \times 10 \text{ g} \eta_r}{C}$$

donde  $\eta_r$  es la viscosidad relativa de una solución al 0,5% de polímero en un disolvente adecuado (o sea la relación  
20 entre los tiempos de caída de la solución y del disolvente), y C, la concentración.

EJEMPLO 1º.-

Se añaden 20 g. de diéster metílico de 4,4'-dicarboxi-difenilmetilsulfona a 22 g. de 1,6-hexandiol, y se calientan hasta 210°C. La masa funde, y al cabo de una hora comienza a destilar alcohol metílico. Se eleva despacio la  
25 temperatura, y se aplica una ligera corriente de nitrógeno purísimo, mientras prosigue el calentamiento durante cuatro horas a la temperatura de 250°C. Cuando dejan de desprenderse vapores de alcohol, se hace progresivamente el vacío,  
30



5 elevando al mismo tiempo la temperatura hasta 310°C. En unas cuatro horas se llega a una presión remanente de 0,5 mm. de H<sub>g</sub>, y en este período se elimina primero el exceso de glicol, y luego se realiza progresivamente la condensación. Terminado el desarrollo de glicol, se continúa calentando durante otras siete horas a 310°C. El producto adquiere otra viscosidad, apreciable por la dificultad con que las burbujas de nitrógeno se liberan de la masa fundida.

10 Filamentos retirados de la masa por medio de una delgada varilla de vidrio se estiran a mano hasta varias veces su longitud inicial. La viscosidad intrínseca en una mezcla de fenol-tetracloroetano (1:1) resultó ser de 0,55.

15 EJEMPLO 2º.-

Se salifican en alcohol metílico 20 g. de 4,4'-dicarboxidifenilsulfona con 5,5 g. de hexametildiamina, dejando hervir en exceso de alcohol con reflujo. Por cristalización se obtienen unos 22 g. de sal.

20 Se calientan hasta fusión a 295°C en una probeta 20 g. de sal, en corriente de nitrógeno sin oxígeno, y se eleva la temperatura a 325°C durante cuatro horas. Así se desprende vapor de agua, que se condensa. Se hace subir la temperatura hasta 340°C en cinco horas, mientras se reduce  
25 la presión gradualmente en la probeta hasta 20 mm. de H<sub>g</sub>.

Filamentos extraídos de la masa fundida con una varilla delgada de vidrio se estiran hasta varias veces su longitud primitiva, y en el dinamómetro dan tenacidades superiores a 2,5 g/den.

30 La viscosidad intrínseca en fenol-tetracloroetano (1:1) fué de 0,75.



EJEMPLO 3º.-

5

10

Se salifican según la técnica corriente 20 g. de 4,4'-diamino-dimetil-difenilsulfona, en solución de alcohol metílico, con 7 g. de ácido adípico. La sal que se obtiene se cristaliza en alcohol metílico, y luego se funde en una probeta. La masa fundida se hace llegar a la temperatura de 280°C, y se tiene en corriente lenta de nitrógeno exento de oxígeno por espacio de cuatro horas. Progresivamente se elimina el agua en forma de vapor, y los últimos indicios se retiran de la masa fundida disminuyendo la presión progresivamente hasta 0,5 mm. de H<sub>g</sub> y elevando la temperatura hasta 320°C, esto último durante unas tres horas. La masa fundida resulta muy viscosa.

15

Filamentos extraídos con una varilla se presentan muy lámpidos y pueden estirarse a mano. La viscosidad intrínseca del condensado es de 0,85 en una mezcla de fenol-tetracloroetano (1:1).

EJEMPLO 4º.-

20

25

30

Se funden en una vasija cerrada 50 g. de tereftalato dimetílico en presencia de 120 g. de beta-dihidroxi-dietilsulfona (sulfondiglicol etilénico), haciendo borbotar en la masa una ligera corriente de nitrógeno exento de oxígeno. Se agrega 1 g. de magnesio metálico en trocitos. La temperatura se eleva a 210°C, y a las dos horas comienza a destilar alcohol metílico; se hace subir la temperatura progresivamente a 260°C en dos horas, siempre en corriente de nitrógeno, y destila todo el alcohol. En este punto se reduce la presión, que se lleva en cuatro horas a 0,2 mm. de H<sub>g</sub>, y a la vez se hace subir la temperatura hasta 320°C. En estas condiciones se elimina primero el exceso de sulfondiglicol,



y después, continuando la eliminación del glicol, se realiza la condensación, que acaba manteniendo la masa fundida a 320°C y 0,5 mm. de presión remanente, en corriente lenta de nitrógeno, por espacio de cuatro horas más.

5                    Después de enfriado el producto, muestra una viscosidad intrínseca de 0,55 en una mezcla de fenol-tetracloroetano (1:1). Por extrusión a través de un orificio capilar se obtienen filamentos que es posible estirar a mano con facilidad hasta varias veces su longitud inicial. Otra  
10 muestra extruída en caliente a través de una hilera provista de hendedura ha producido una película perfectamente transparente y tenaz.

#### EJEMPLO 5º.-

15                    Se hacen reaccionar en alcohol metílico hirviente, a reflujo, 15 g. de beta-dicarboxi-dietilsulfona con 13 g. de gamma-aminopropilsulfona. En el alcohol se cristalizan por enfriamiento unos 25 g. de sal. La sal se funde en una  
20 probeta, sin aire, haciendo pasar una ligera corriente de nitrógeno purísimo, y la masa se lleva progresivamente a una temperatura de 250°C. La sal se condensa, con eliminación de agua, y los últimos indicios de humedad se eliminan en vacío. La masa se vuelve viscosa. La operación  
25 dura en conjunto ocho horas. filamentos extraídos de la masa fundida con una varilla, se dejan estirar fácilmente a mano hasta varias veces su longitud inicial.

#### EJEMPLO 6º.-

30                    Se funden en una probeta, en ausencia de aire, 30 g. de gamma-aminopropil-beta-carboxietilsulfona, y se calientan progresivamente hasta 230°C. Se hace borbotar una



5 ligera corriente de nitrógeno puro, y lentamente se desprende agua en forma de vapor. Se eleva la temperatura en 10°C, y se reduce la presión a 20 mm., con lo que aumenta la viscosidad de la masa. A las cuatro horas pueden considerarse terminada la reacción.

10 Una vez enfriado, el producto aparece blanco lechoso. Se extruyeron unos gramos por fusión a través de una hilera con agujero capilar, y así se obtuvieron filamentos estirables a mano. Unos gramos de producto, extruídos a través de una hilera con ranura estrecha, han proporcionado una cinta de película transparente, dotada de buenas características mecánicas.

EJEMPLO 7º.-

15 Se funden 25 g. de beta-hidroxietil-beta-carboxietilsulfona en forma de éster metílico, y se calientan lentamente hasta una temperatura de 210°C. Se agrega 0,5 g. de borato de cinc. Se hace borbotar nitrógeno puro en la masa fundida, y a las dos horas comienzan a desprenderse vapores de alcohol metílico. Se eleva la temperatura a 230°C, 20 para completar la eliminación del alcohol; se hace el vacío, y la masa se mantiene a 290°C durante nueve horas, a una presión remanente de 3 mm. de Hg.

25 El producto se extrae de la vasija de reacción, y se enfría; su viscosidad intrínseca en fenol-tetracloroetano (1:1) es de 0,5. Unos gramos del condensado, extruídos por fusión a través de una hilera de orificio capilar, han proporcionado filamentos estirables a mano y de buenas características mecánicas.

30 -----: N O T A :-----

Se reivindica como objeto de esta patente:



5 1. - Procedimiento para la fabricación de polímeros sintéticos capaces de formar filamentos, fibras, películas, cintas y similares, caracterizado porque se someten a poli-condensación compuestos que tienen en los extremos de su molécula dos grupos reactivos, y uno al menos de tales com-  
10 puestos comprende además en la molécula uno o más grupos sulfónicos  $O=\overset{|}{S}=O$ , estando cada uno de éstos grupos sulfónicos separado de los mencionados grupos reactivos por interposición de uno o más grupos con no menos de un átomo de carbono.

2. - Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el grupo que comprende al menos un átomo de carbono es un grupo metilénico  $-CH_2-$ .

15 3. - Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el grupo que comprende al menos un átomo de carbono es un grupo bencénico  $-C_6H_4-$ .

20 4. - Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los compuestos que se someten a policondensación están constituidos por uno o varios de los siguientes compuestos y/o pares de compuestos, o por derivados policondensables de los mismos; aminoácidos sulfonados, hidroxiaminoácidos sulfonados; ácidos dibásicos sulfonados con diglicoles normales, o con sulfondiglicoles, o con diaminas normales, o con sulfondiaminas; ácidos normales con diglicoles sulfonados,  
25 o con diaminas sulfonadas.

30 5. - Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los compuestos que se someten a policondensación están constituidos por un par de compuestos bifuncionales capaces de reaccionar entre sí para formar un compuesto monomérico cuyo radical constituye la unidad estructural del policondensado; y la policondensación se efectúa en dos tiempos, ha-



30 JUN 1956

ciendo primero reaccionar entre ellos los dos compuestos bifuncionales, y condensando luego el compuesto monomérico resultante, previa separación y purificación en su caso.

5 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los compuestos que han de someterse a policondensación son ácidos dicarboxílicos o diglicoles, de los cuales los primeros se esterifican previamente con alcoholes apropiados, preferiblemente de bajo punto de ebullición, y los ésteres resultantes se reesterifican con los glicoles, eliminando los alcoholes de reducido punto de ebullición.

10 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la policondensación se continúa hasta obtener un producto con la viscosidad deseada, empleando en caso necesario el vacío hacia el final de la reacción, y añadiendo, si hace falta, estabilizadores de viscosidad.

15 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la policondensación se efectúa en presencia de catalizadores conocidos en la técnica.

20 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los compuestos iniciales se escogen entre los enumerados en la memoria y entre sus derivados policondensables.

10.- Procedimiento para la fabricación de polímeros sintéticos.

25 Esta memoria consta de doce páginas, escritas por una sola cara.

BARCELONA, 30 JUN 1956









*[Handwritten signature]*

229750

30 JUN




## DIAMINAS

$\text{NH}_2$  $\text{SO}_2$  $\text{NH}_2$	4,4'-diaminodifenilsulfona
$\text{NH}_2$  $\text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2$  $\text{NH}_2$	4,4'-diamino-difenil-dimetilsulfona
$\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2$  $\text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2$  $\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$	4,4'-diamino-dimetil-difenilsulfona
$\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2$  $\text{SO}_2$  $\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$	4,4'-diamino-dimetil-difenilsulfona
$\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{NH}_2$	Beta-diamino-dietilsulfona
$\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{NH}_2$	Gamma-diamino-dipropilsulfona
$\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{NH}_2$	Delta-diamino-dibutilsulfona
$\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{NH}_2$	Gamma-aminopropil-delta-aminobutilsulfona





y homólogos simétricos o asimétricos respecto al grupo sulfónico.

## AMINOACIDOS

$\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2$  $\text{SO}_2$  $\text{COOH}$	4-carboxifenil-4'-metilaminosulfona
$\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{COOH}$	Beta-aminocetil-beta-carboxietilsulfona

y homólogos simétricos o asimétricos respecto al grupo sulfónico.

## HIDROXIACIDOS

$\text{HO} \cdot \text{CH}_2$  $\text{SO}_2$  $\text{COOH}$	4-carboxifenil-4'-metilhidroxifenilsulfona
$\text{HO} \cdot \text{CH}_2$  $\text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2$  $\text{COOH}$	4-carboxifenil-4'-hidroximetilsulfona
$\text{HO}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{COOH}$	Beta-hidroxi-etil-beta-carboxietilsulfona
$\text{HO} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{COOH}$	Gamma-hidroxi-propil-gamma-carboxipropilsulfona
$\text{HO} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{COOH}$	Beta-hidroxi-etil-gamma-carboxipropilsulfona

y homólogos.

R.H.  
JOSE M. ECLIBAR  
P.F.

229750



## TABLA

## ACIDOS DICARBOXILICOS

$\text{HOOC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{SO}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{COOH}$	4,4'-dicarboxi-difenilsulfona
$\text{HOOC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{SO}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{COOH}$	4,4'-dicarboxi-difenilmetil-sulfona
$\text{HOOC} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{SO}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{COOH}$	4,4'-dimetil-dicarboxi-difenilmetilsulfona
$\text{HOOC} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{SO}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{COOH}$	4,4'-dimetil-dicarboxi-difenilsulfona
$\text{HOOC} \text{---} (\text{CH}_2)_2 \text{---} \text{SO}_2 \text{---} (\text{CH}_2)_2 \text{---} \text{COOH}$	Beta-dicarboxi-dietilsulfona
$\text{HOOC} \text{---} (\text{CH}_2)_2 \text{---} \text{SO}_2 \text{---} (\text{CH}_2)_3 \text{---} \text{COOH}$	Beta-etilcarboxi-gamma-propilcarboxilsulfona
$\text{HOOC} \text{---} (\text{CH}_2)_3 \text{---} \text{SO}_2 \text{---} (\text{CH}_2)_3 \text{---} \text{COOH}$	Gamma-dicarboxi-dipropilsulfona
$\text{HOOC} \text{---} (\text{CH}_2)_4 \text{---} \text{SO}_2 \text{---} (\text{CH}_2)_4 \text{---} \text{COOH}$	Delta-dicarboxi-dibutilsulfona

y homólogos simétricos o asimétricos respecto al grupo sulfónico, o ésteres de los ácidos antedichos.

## DIGLICOLIS

$\text{HO} \text{---} (\text{CH}_2)_2 \text{---} \text{SO}_2 \text{---} (\text{CH}_2)_2 \text{---} \text{OH}$	Beta-dihidroxidietilsulfona
$\text{HO} \text{---} (\text{CH}_2)_3 \text{---} \text{SO}_2 \text{---} (\text{CH}_2)_3 \text{---} \text{OH}$	Gamma-dihidroxidipropilsulfona
$\text{HO} \text{---} (\text{CH}_2)_4 \text{---} \text{SO}_2 \text{---} (\text{CH}_2)_4 \text{---} \text{OH}$	Delta-dihidroxi-dibutilsulfona
$\text{HO} \text{---} (\text{CH}_2)_2 \text{---} \text{SO}_2 \text{---} (\text{CH}_2)_3 \text{---} \text{OH}$	Beta-hidroxi-etil-gamma-hidroxi-propilsulfona

y homólogos simétricos o asimétricos respecto al grupo sulfónico.

P.A.

 JOSÉ M. BOLBA  
 F. P.