

274769



274769

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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormalis Meister Lucius & Brünig, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M) - Hoechst (República Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIAMIDAS LINEALES DE ELEVA DA VISCOSIDAD PARTIENDO DE BETA-LACTAMAS".

- - - - -

Memoria descriptiva

Se ha propuesto ya polimerizar en poliamidas lineales beta-lactamas sin sustituir en el nitrógeno, bajo la influencia catalítica de lactamatos alcalinos. Se propuso además, acelerar la polimerización mediante adición de N-acil-lactamas (activadores).

5

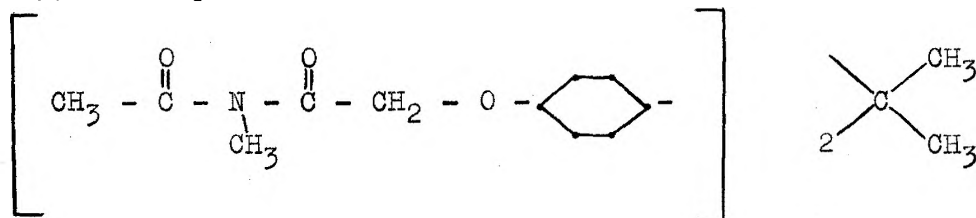
Ahora bien, se ha comprobado que se obtienen poliamidas lineales de elevada viscosidad relativa, partiendo de beta-lactamas sin sustituir en el nitrógeno, mediante polimerización alcalina, si se ejecuta la polimerización en presencia de compuestos N-acilo o N-sulfonilo de diamidas de ácido dicarboxílico que no lleven ya átomo de hidrógeno en ambos átomos de nitrógeno y/o se efectúa en

10



presencia de compuestos N-sulfonilo, obtenidos partiendo de lactamas y de ácidos disulfónicos. Los compuestos mencionados actúan en ello a modo de activadores bifuncionales. Esta comprobación resultó sorprendente por cuanto, hasta entonces, no se había observado un tal efecto en la polimerización alcalina de la pirrolidona en presencia de activadores bifuncionales (véase los ejemplos 4 y 5 de la solicitud de patente alemana de libre acceso a la información pública).

Como activadores bifuncionales son adecuados, por ejemplo, la oxalildipirrolidona, la adipinil-bis-(beta-metil-beta-butirolactama), un compuesto de la estructura



1,3-benzol-disulfonil-dipirrolidona o los productos de transformación de lactamas o compuestos acilamino y respectivamente sulfonilamino, que llevan además en el nitrógeno un átomo de hidrógeno, con diisocianatos o ésteres bis-(clorofórmicos) de glicoles. Se puede producir el correspondiente compuesto acilo bifuncional también en la carga de polimerización, añadiéndole a ésta agentes bifuncionales de acilación o de sulfonación, como los cloruros o anhídridos de ácidos dicarboxílicos o disulfónicos, así como diisocianatos o ésteres bis-(clorofórmicos) de glicoles.

La cantidad de activador necesaria depende de la actividad del compuesto acilo bifuncional empleado, así como de la tendencia a la polimerización de la beta-lactama empleada. Preferiblemente, se emplean cantidades de activador de  $10^{-6}$  hasta  $2 \cdot 10^{-3}$  mol por unidad de monómero. La polimerización es ejecutada en las condiciones más suaves posibles, manteniéndose la temperatura de reac

-3- 274769



40 ción por debajo de los 60° C. Se trabaja ventajosamente a temperaturas de -15 hasta + 30° C.

45 Como catalizadores, son adecuados los compuestos alcalinos o alcalino-térreos de sustancias muy débilmente ácidas, como lactamas, amidas de ácido carboxílico o ácido sulfónico, de acetilacetona o éster malónico, así como de alcoholes. También los hidruros o amidas de los metales alcalinos o alcalino-térreos, los compuestos metalorgánicos, como el fenilo sódico, así como un alcali cáustico o un metal alcalino, pueden ser empleados para ello.

50 La cantidad del compuesto alcalino empleado como catalizador puede oscilar dentro de amplios límites, sin que se verifique un perceptible cambio de viscosidad en el polímero obtenido. Convenientemente, se añade de 0,001 hasta 0,1 mol, y preferiblemente de 0,001 hasta 0,06 mol de compuesto alcalino por unidad de monómero.

55 Según la invención, se emplea disolvente en la polimerización, habiendo resultado adecuados los disolventes que no sólo disuelven el monómero y el activador, sino que también actúan sobre el polímero precipitado en el sentido de hacerle aumentar de volumen. Son tales disolventes, por ejemplo, el sulfóxido de dimetilo, la N-metilpirrolidona, la dimetilformamida, la tris-dimetilamida de ácido fosfórico y el o-diclorobenzol.

60 Para la obtención de una viscosidad particularmente elevada, es ventajoso, en el procedimiento reivindicado, liberar el monómero así como el disolvente empleado, dentro de amplios límites, de indicios de humedad y de impurezas de naturaleza ligeramente ácida que interrumpan la cadena. La eliminación de la humedad y de las impurezas se verifica por destilación con adición de un disolvente no susceptible de mezcla con agua, o por insuflación de un gas inerte seco, así como por destilación con adición de

274709



70 álcali cáustico, de las sales alcalinas de compuestos muy débilmente  
ácidos, como lactamatos alcalinos, compuestos alcalinos de acetyl-  
acetona o de éster malónico, o por adición de compuestos metalorgá-  
nicos, como compuestos de Grignard, compuestos de fenilo sódico o de  
alquilaluminio. También los hidruros de metales alcalinos o alcalino-  
75 térreos son adecuados para este fin.

Ejemplos:

Ejemplo 1

Se disuelven 24 g de beta-metil-beta-butirolactama en 85 cm<sup>3</sup>  
de sulfóxido de dimetilo industrial y se destilan en el vacío 25  
80 cm<sup>2</sup> del disolvente. A continuación, se enfría la solución en un  
baño hasta 20<sup>o</sup> C. Con exclusión de humedad y de oxígeno, se añaden  
1 g de pirrolidonato potásico y 0,0022 g de oxalildipirrolidona.  
Después de una reacción de 1 hora de duración a 20<sup>o</sup> C, se vierte  
la mezcla de reacción, con adición de poco ácido acético glacial,  
85 en 200 cm<sup>3</sup> de acetona y se remueve con 500 cm<sup>3</sup> de agua, se filtra  
por aspiración y se seca. El rendimiento de polímero es de 21 g.  
La viscosidad relativa del producto es de 9,0, medida en una solu-  
ción de 0,1 g de substancia en 10 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico concentra-  
do. Si, en igualdad de otras condiciones, se emplean como activador  
90 0,0025 g de acetilpirrolidona en lugar de oxalildipirrolidona, se  
obtienen 21 g de polímero de la viscosidad relativa 7,5.

Ejemplo 2

a) Purificación del monómero y del disolvente:

Se calienta durante 4 horas, con reflujo y con un vacío de 15  
95 Torr. una mezcla de 2 kg de beta-metil-beta-butirolactama y 500  
g de xilol en una columna de envoltura de plata de 80 cm de lon-  
gitud, con exclusión de humedad y de oxígeno. Luego se fracciona  
sobre la cabeza de la columna. La lactama así purificada posee  
una humedad residual del 0,004%.

-5- 274769



100 Se almacenan 5 kgs de sulfóxido de dimetilo industrial sobre hidróxido potásico durante 48 horas, presentándose una coloración violeta. Se filtra y se calienta en una columna de envoltura de plata de 80 cm de longitud durante 6 horas, en vacío y con reflujo, introduciéndose en el líquido una corriente de nitrógeno seco por un capilar no demasiado estrecho, manteniendo el vacío. A continuación, se separa por destilación el disolvente sobre la cabeza de la columna. El sulfóxido de dimetilo así purificado posee un contenido de humedad residual de 0,008% y, después de añadirse pirrolidona potásica, no muestra coloración alguna incluso después de algunos minutos.

También se puede purificar el sulfóxido de dimetilo añadiendo al producto industrial bromuro de fenilo magnésico en exceso, referido a su contenido de agua, y destilando a continuación.

b) En una mezcla de 300 cm<sup>3</sup> de beta-metil-beta-butirolactama y 115 2150 cm<sup>3</sup> de sulfóxido de dimetilo, purificados ambos por los procedimientos descritos, se destilan bajo vacío 720 cm<sup>3</sup> del disolvente para eliminar las cantidades residuales de humedad. En una atmósfera de nitrógeno seco, se adiciona el residuo con 12 g de pirrolidona potásica, y 0,027 g de oxalildipirrolidona. Después de 1 1/2 horas de polimerización a 20<sup>o</sup> C, se vierte la carga 120 en 3 litros de acetona con adición de 10 cm<sup>3</sup> de ácido acético glacial, se remueve con 3 litros de agua, se filtra por aspiración y se seca. Rendimiento: 246 g de polímero de una viscosidad relativa de 18,4, medida en una solución de 0,1 g de sustancia 125 en 10 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico concentrado, a 20<sup>o</sup> C. Si, en igualdad de otras condiciones, se polimeriza empleando 0,03 g de acetilpirrolidona en lugar de oxalil-dipirrolidona, se obtienen 234 g de un polímero de viscosidad relativa 11,8.

### Ejemplo 3

130 Se procede como en el Ejemplo 2, pero empleando 0,030 g de

274 769



adipinil-bis-(beta-metil-beta-butirolactama) en lugar de oxalil-dipirrolidona. Rendimiento: 240 g de polímero, viscosidad relativa, 13,5.

Ejemplo 4

135 En una mezcla de 95 g de beta-metil-beta-butirolactama, 5 g  
de beta-neopentil-beta-butirolactama y 700 cm<sup>3</sup> de sulfóxido de  
dimetilo, cuyos componentes fueron purificados como en el Ejemplo  
2, se destilan 220 cm<sup>3</sup> para la eliminación de cantidades residua  
140 les de humedad. Previa adición de 4 g de pirrolidona potásica y  
de 0,005 g de oxalil-dipirrolidona, se polimeriza durante 2 1/2  
horas a 20-25<sup>o</sup> C, se remueven con acetona añadiendo ácido acético  
glacial, se absorbe en agua, se filtra por aspiración y se seca.  
Rendimiento: 73 g de polímero de una viscosidad relativa de 14,1.

145 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania  
el 24 de Febrero de 1961, bajo el número F 33 274 IVb/39c, se  
acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre  
Propiedad Industrial y del artículo 4<sup>o</sup> del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES  
=====

150 1). Procedimiento para la obtención de poliamidas lineales de  
elevada viscosidad relativa partiendo de beta-lactamas sin subs  
tituir en el nitrógeno, por polimerización alcalina, caracteri  
zado por ejecutarse la polimerización en presencia de compuestos  
N-acilo o N-sulfonilo de diamidas de ácido dicarboxílico que no  
llevan ya átomo alguno de hidrógeno en ambos átomos de nitrógeno  
155 y/o en presencia de compuestos N-sulfonilo, obtenidos partiendo  
de lactamas y de ácidos disulfónicos.

2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por  
añadirse los compuestos N-acilo o N-sulfonilo bifuncionales en  
cantidades de  $10^{-6}$  hasta  $2 \cdot 10^{-3}$  mol por unidad de monómero.

274769



- 160 3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado por ejecutarse la polimerización a temperaturas inferiores a 60º C, y preferiblemente a temperatura de -15 hasta +30º C.
- 4). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 3), caracterizado por ejecutarse la polimerización en disolventes.
- 165 5). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 4), caracterizado por liberarse dentro de amplios límites, de agua disuelta y de impurezas, la beta-lactama para polimerizar así como el disolvente eventualmente empleado, antes de la polimerización, por un procedimiento en sí conocido.
- 170 6). PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE POLIAMIDAS LINEALES DE ELVADA VISCOSIDAD PARTIENDO DE BETA-LACTAMAS.

Esta Memoria consta de siete hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 20 de Febrero de 1962

*Law*