



337314

337314

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

a favor de:

FAREWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormalis Meister Lucius & Brünning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt/Main (Republica Federal Alemana) por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLI- β -AMIDAS"

Memoria descriptiva

Es conocida la polimerización aniónica de β -lactomas con catalizadores alcalinos. A este particular sirven como disolvente, entre otros, el clorobenzol y el o-diclorobenzol. Ahora bien, los disolventes no polares o poco polares no resultan apropiados para una polimerización de β -lactamas en una solución homogénea, puesto que el polímero precipita en este caso prematuramente, con lo que únicamente pueden conseguirse pesos moleculares medios de los polimerizados



294 337314

10 que resultan bajos. La polimerización en fase homogénea
con disolventes fuertemente polares, tal como, por ejem-
plo, el dimetilsulfóxido, si bien proporciona en cambio
pesos moleculares elevados, resulta por el contrario di-
fícil de ser puesta técnicamente en práctica, ya que al
15 cabo de poco tiempo toda la preparación se solidifica en
forma de masa gelatinosa y viscosa, que ya no puede ser
removida, con lo que ya no queda garantizada la deriva-
ción del calor que es imprescindible para alcanzar pesos
moleculares elevados en esta polimerización en curso exo-
térnico. La reacción discurre sin control, y proporciona
20 polimerizados que únicamente pueden ser transportados y
elaborados muy difícilmente.

Es sabido asimismo, que también pueden ser polimeri-
zadas en diluyentes indiferentes dispersiones de β -lacta-
mas líquidas o licuadas por medio de disolventes. Por lo
25 general debe ser para ello la lactama o la solución de lac-
tama insoluble en el diluyente, puesto que de otro modo se
trata de una polimerización en fase homogénea en una mez-
cla de disolventes.

Es sabido igualmente que en la polimerizaciones en
30 perlas, emulsiones y suspensiones, es preciso emplear co-
loides protectores, emulgentes o dispersantes, para obte-
ner dispersiones o látices irreprochables, sedimentantes
o estables (Houben-Heyl, Methoden der organischen Chemie,



1961, tomo XIV/1, páginas 135, 136, 880, 881). Las polime-
35 ralizaciones de emulsiones de β -lactamas o de emulsiones de
soluciones de β -lactamas en diluyentes indiferentes, no han
podido realizarse hasta ahora nada más que en presencia de
emulgentes y espesantes, ya que sin tales adiciones las dis-
persiones se desintegraban al cabo de poco tiempo, los po-
40 límeros se conglomeraban y las instalaciones se llenaban de
incrustaciones y resultaban inservibles. Para alcanzar pesos
moleculares elevados, tenían que emplearse además disolven-
tes fuertemente polares, tal como, por ejemplo, el dimetil-
sulfóxido. Así, por ejemplo, ha sido propuesto ya también
45 el emplear determinados emulgentes para sistemas de solu-
ciones de β -lactamas en disolventes fuertemente polares, ta-
les como dimetilsulfoxido, dimetilformamida, N-metilpirroli-
dona y N,N',N''-tris-dimetilamida del ácido fosfórico, y di-
luyentes indiferentes, tal como la bencina.

50 Es conocida también la polimerización de pirrolidona
en una dispersión de bencina, agregando para ello medios
emulgentes auxiliares. Ahora bien, los emulgentes y espe-
santes adolecen del gran inconveniente de fijarse sobre el
grano polímero, siendo difícilmente eliminables de nuevo
55 una vez terminada la polimerización, o bien a costa de gran-
des esfuerzos. Pero tampoco pueden permanecer en el pro-
ducto polimerizado, ya que entonces originan perturbacio-
nes en su hilatura ulterior, por ejemplo, provocando in-
crustaciones en las toberas de hilar, formación de hilachas



337314

60 y roturas de capilares. El empleo de disolventes fuertemen-
te polares en la polimerización de suspensiones, trae con-
sigo inconvenientes adicionales. Los disolventes fuertemen-
te polares hidrosolubles son caros, y por consiguiente
tiene que ser recuperados, con un gasto adicional, desde
65 una gran cantidad de agua, después de un tratamiento de
los polímeros con vapor de agua, a efectos de extraer el
diluyente.

Se ha descubierto ahora que determinadas β -lactamas
pueden ser polimerizadas en una especie de polimerización
70 en suspensión para ser transformadas en productos de ele-
vado peso molecular en un sistema de dos fases, prescin-
diendo ventajosamente de disolventes fuertemente polares,
de emulgentes y de espesantes.

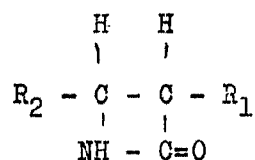
El procedimiento conforme al invento para la obtención
75 de poliamidas de elevado peso molecular a partir de β -lac-
tamas mediante polimerización aniónica en un sistema de dos
fases consistentes en una solución de β -lactama y un dilu-
yente, está caracterizado por el hecho de disolverse aceti-
dinona-2, 4-metil-acetidinona-2, 4-etil-acetidinona-2, 4-
80 vinil-acetidinona-2, cis y trans-3,4-dimetil-acetidinona-2,
o bien sus mezclas, en un compuesto aromático halogenado,
oscilando la relación en peso entre la β -lactama o la mez-
cla de β -lactamas y el disolvente entre 1 : 10 y 1:1, di-
luyéndose la solución con bencina pesada hasta tal punto,



337314

85 que la relación entre diluyente a la solución de β -lactama esté próxima al límite de disgregación, y llevándose a cabo la polimerización en el sistema de dos fases así obtenido, a temperaturas de entre -20°C y $+50^{\circ}\text{C}$ y con ayuda de catalizadores y cocatalizadores conocidos.

90 Las β -lactamas monómeras a polimerar por el procedimiento conforme al invento, tiene la fórmula general



95 siendo para la acetidinona-2 R_1 y $\text{R}_2 = \text{H}$, para la 4-metil-acetidinona-2 $\text{R}_1 = \text{H}$ y $\text{R}_2 = \text{CH}_3$, para la 4-etil-acetidinona-2 $\text{R}_1 = \text{H}$ y $\text{R}_2 = \text{C}_2\text{H}_5$, para la 4-vinil-acetidinona-2 $\text{R}_1 = \text{H}$ y $\text{R}_2 = \text{C}_2\text{H}_3$, y para la cis y trans-3,4-dimetilacetidinona-2 R_1 y $\text{R}_2 = \text{CH}_3$.

100 Estas β -lactamas pueden ser polimerizadas por sí solas, o mezcladas ente sí.

Por compuestos aromáticos halogenados que sirven como disolventes, deben entenderse compuestos tales como, por ejemplo, clorobenzol, bromobenzol, o-diclorobenzol, 2-, 3- y 4-clorotoluol. En las soluciones de las β -lactamas en estos disolventes, la relación en peso entre la β -lactasa o mezclas de β -lactamas y el disolvente oscila entre 1 : 10 y 1 : 1, preferentemente entre 1: 5 y 1: 2.

105



337314

110 Por bencina pesada que sirve como diluyente, se entiende fracciones de bencina no aromática de una gama de ebullición comprendida entre 100 y 240°C. preferentemente entre 150 y 200°C.

La temperatura de polimerización oscila entre -20°C y 50°C., preferentemente entre 5 y 25°C.

115 El disolvente y el diluyente pueden ser mezclados entre sí en cualquier proporción, mientras que las β -lactamas, si bien pueden mezclarse totalmente con el disolvente, únicamente lo son de manera limitada con el diluyente. La relación de concentración de los tres componentes debe ser elegido a este particular de tal modo, que dentro de una

120 gama de temperatura de $\pm 25^\circ$ C. en torno de la temperatura de polimerización de cada caso, se puede obtener, tanto una solución verdadera, como también una emulsión. Lo esencial es que, por el procedimiento conforme al invento, se

125 polimeriza una emulsión en la que el disolvente se reparte entre las dos fases, y que se polimeriza a una temperatura, a la que se diagrega el sistema, o sea, a la que juntamente se conserva todavía la emulsión citada. La proporción

130 volumétrica entre la solución de β -lactama y diluyente precisa para satisfacer estas condiciones, depende de la naturaleza de la β -lactama. Ejemplos de proporciones volumétricas requeridas a distintas temperaturas, han sido dados en los ejemplos 1 a 3.



337314

135 Si se polimerizan las β -lactamas citadas, o bien mez-
clas de las mismas, en uno de estos sistemas y conforme a
los procedimientos conocidos, en presencia de catalizado-
res alcalinos y la N-acilolactamas en calidad de cocata-
lizadores, entonces precipita al cabo de algún tiempo el
140 producto polímero, hinchado por parte del disolvente, for-
mando una dispersión excelente, bien removible, en la so-
lución verdadera a base del diluyente y del disolvente
restante.

El tratamiento ulterior es bien sencilllo. El produc-
to es extraído por absorción y secado, eventualmente des-
pués de un tratamiento con vapor de agua. La solución
145 consistente en el diluyente y disolvente, recuperada por
la absorción, es pura y puede volver a ser empleada inme-
diatamente. Queda suprimida la recuperación de un disol-
vente fuertemente polar desde una fase acuosa. El produc-
to polímero está totalmente exentos de impurezas, posee
150 pesos moleculares elevados y pueden ser transformado en
fibras y hojas irreprochables.

Son inapropiadas para la polimerización por el pro-
cedimiento conforme al invento:

155 1ª. Las acetidinonas con sustituyentes alifáticos relativa-
mente largos, por ser solubles totalmente en bencina pe-
sada, tales como, por ejemplo, la 4-metil-4-neopentil-
acetidinona-2 y la 4-octil-acetidinona-2;



337314

29. las acetidinonas que únicamente son solubles en medida insuficiente en productos aromáticos halogenados, por ejemplo, la 4-fenil-acetidinona-2;
39. las acetidinonas que, si bien satisfacen las condiciones, no forman sin embargo dispersiones, sino que se aglutinan, se incrustan o se conglomeran durante la polimerización, tal como, por ejemplo, la 4,4-dimetil-acetidinona-2

165 Ejemplo 1

Proporciones de mezcla para soluciones al 25% de β -lactama en clorobenzol con bencina pesada, en el límite de disgregación a 10, 20 y 30°C (relación volumétrica). Fue empleada una fracción de petróleo no aromática de alto punto de ebullición :

170

Punto de ebullición: 180 - 205°C; peso específico: 0,769
 Índice de refracción n_D^{20} : 1,427.

β -lactama en clorobenzol:bencina pesada

	10°C.	20°C.	30°C
175 4-metil-acetidinona-2	1:1,2	1:1,3	1:1,5
4-etil-acetidinona-2	1:6,5	1: >10	1: > 10
4-vinil-acetidinona-2	1:0,9	1:1,1	1:1,4
3,4-dimetil-acetidinona-2			
(55% en peso trans,	1:4	1:10,5	1: > 10
180 45% en peso cis)			



1967

337314

-lactama en clorobenzol:bencina pesada

10°C. 20°C. 30°C.

	70% en peso de 4-metil-			
	21% en peso de trans 3,4-dimetil-			
185	9% en peso de cis 3,4-dimetil-			
	acetidinona-2	1:1,6	1:1,7	1:1,9
	4,4-dimetil-acetidinona-2	1:3	1:4,5	1:6

Ejemplo 2

190 Proporciones de mezcla para soluciones al 25% de β -lactama en o-diclorobenzol con bencina pesada, en el límite de diagregación a 10, 20 y 30°C. (proporcion volumetrica). Se empleó la misma bencina pesada que en el ejemplo 1.

β -lactama en o-diclorobenzol:bencina pesada

10°C. 20°C. 30°C.

195	4-metil-acetidinona-2	1:1	1:1,2	1:1,4
	4-etil-acetidinona-2	1:5	1: >10	1: >10
	4-vinil-acetidinona-2	1:1	1:1,1	1:1,3
	3,4-dimetil-acetidinona-2			
	(55% en peso de trans,	1:6	1:9,5	1: >10
200	45% en peso de cis)			
	70% en peso de 4-metil-			
	21% en peso de trans 3,4-dimetil-			
	9% en peso de cis 3,4-dimetil-			
	acetidinona-2	1:1,5	1:1,65	1:1,85
205	4,4-dimetil-acetidinona-2	1:4	1:4,5	1:6



337314

Ejemplo 3

Proporciones de mezcla para soluciones al 25% de β -lactama en bromobenzol con bencina pesada, en el límite de disgregación a 10, 20 y 30°C. (proporción volumétrica). Se empleó la misma bencina pesada que en el ejemplo 1.

		β -lactama en bromobenzol:bencina pesada		
		10°C.	20°C.	30°C.
	4-metil-acetidinona-2	1:0,8	1:1,0	1:1,2
	4-etil-acetidinona-2	1:3,3	1:3,8	1:5,0
215	4-vinil-acetidinona-2	1:0,5	1:0,7	1:1,0
	3,4-dimetil-acetidinona-2 (55% en peso trans, 45% en peso cis)	1:2,2	1:2,9	1:4,0
	70% en peso de 4-metil-			
220	21% en peso de trans-3,4-dimetil-			
	9% en peso de cis-3,4-dimetil-			
	acetidinona-2	1:1,1	1:1,2	1:1,4
	4,4-dimetil-acetidinona-2	1:2,2	1:2,5	1:3,0

Ejemplo 4

225 En un matraz con agitador se introducen primeramente 40 g de 4-metil-acetidinona-2, 80 ml de o-diclorobenzol y 9 mg de oxalilpirrolidona. Seguidamente se agregan 240 ml de bencina pesada (gama de ebullición: 180-205°C), y se enfría



337314

230 la mezcla, agitando ligeramente, hasta 15°C. En el trans-
curso de 5 minutos se agrega a gotas una solución a base
de 0,8 g de pirrolidonpotasio, 1 ml de 4,4-dimetil-aceti-
dinona-2 y 40 ml de o-diclorobenzol, al mismo tiempo que
se enfría el matraz de la reacción bien con agua de hielo.
235 La temperatura en el reactor asciende lentamente hasta
aproximadamente 25°C., volviendo después a descender. la
preparación se deja durante 4 horas a temperatura ambiente,
hasta que termina de reaccionar. Con ello se ha formado una
dispersión bien agitable, que se deposita lentamente, sin
necesidad de ninguna acción mecánica. El producto es extrai-
240 do mediante succión y se seca después de un tratamiento con
vapor de agua. Se obtiene 38 g de un polimerizado de grano
fino (rendimiento: 95%) con una viscosidad relativa de 4,5
medida en la solución de 1 g de sustancia en 100 ml de áci-
do clorhídrico concentrado a 20°C.

245 Ejemplo 5

70 g de 4-etil-acetidinona-2, 16 mg de oxalilpirrolidona,
150 ml de o-diclorobenzol y 1250 ml de bencina pesada de una
gama de ebullición de 180 - 205°C., se enfrían hasta + 5°C.,
agitando al mismo tiempo. En el transcurso de unos pocos mi-
250 nutos se agrega una solución a base de 1,4 g de pirrolidonpo-
tasio, 2 ml de 4,4-dimetil-acetidinona-2 y 50 ml de o-diclo-
robenzol, manteniéndose la temperatura de la reacción duran-
te 1 hora a +5°C., por medio de una buena refrigeración. A



337314

255 continuación se polimeriza la preparación durante 3 horas a temperatura ambiente, con lo que queda finalizada.

Se obtienen una solución bien agitable, transportable y absorbible. El rendimiento asciende a 61 g (87% de la teoría), y la viscosidad relativa a 3,5, medida en la solución de 1 g de sustancia en 100 ml de ácido sulfúrico concentrado a 20°C.

260

Ejemplo 6

70 g de 4-metil-acetidinona-2, 21 g de trans-3,4-dimetil-acetidinona-2, 9 g de cis-3,4-dimetil-acetidinona-2-22,5 mg de oxalilpirrolidona, 200 ml de o-diclorobenzol y 700 ml de bencina pesada (gama de ebullición: 180 - 205°C), se enfrían hasta 140 C., agitando al mismo tiempo. En el transcurso de 4 minutos se agrega una solución a base de 2 g de pirrolidonpotasio, 3 ml de 4,4-dimetil-acetidinona-2 y 100 ml de o-diclorobenzol. Mediante una buena refrigeración, se cuida de que la temperatura en el reactor no sobrepase los 25°C. Después de un tiempo de reacción ulterior de aproximadamente 4 horas, se extrae la dispersión por absorción, y el producto se seca después de un tratamiento con vapor de agua. Se obtiene 92 g de un copolimerizado estadístico de grano fino, con una viscosidad relativa de 3,8, medida en la solución de 1 g de sustancia en 100 ml de ácido sulfúrico concentrado a 20°C.

265

270

275



337314

Ejemplo 7

280 50 g de 4-vinilo-acetidinona-2, 11 mg de oxalilpirro-
lidona, 100 ml de clorobenzol y 200 ml de bencina pesada
de una gama de ebullición de 180 - 205°C., se enfrían pre-
viamente hasta 15°C., agitando al mismo tiempo. En el trans-
curso de 4 minutos se agrega una solución a base de 0,8 g
de pirrolidonpotasio, 1,5 ml de 4,4-dimetil-acetidinona-2
285 y 50 ml de clorobenzol y, por medio de una buena refrigera-
ción, se cuida de que la temperatura en el reactor no sobre-
pase los 25°C.

290 Se obtiene una dispersión excelente; el rendimiento es
cuantitativo. la poli-β-amida, que contiene todos los gru-
pos vinilo todavía sin modificar, posee una viscosidad re-
lativa de 6.9, medida en la solución de 1 g de sustancia en
100 ml de ácido sulfúrico concentrado a 20°C., pudiendo
elaborarse con ella productos valiosos, a partir de los di-
solventes usuales para poliamidas.

295 Ejemplo 8

300 Una mezcla consistente en 28 g de trans-3,4-dimetil-
acetidinona-2, 12 g de cis-3,4-dimetil-acetidinona-2, 9 mg
de oxalilpirrolidona, 40 g de bromobenzol y 200 ml de ben-
cina pesada de una gama de ebullición de 180 - 205°C., se
enfria previamente hasta 15°C., agitando al mismo tiempo.
En el transcurso de unos pocos minutos se agrega una solución

337314



305 a base de 2 g de pirrolidonpotasio, 3 ml de 4,4-dimetil-
acetidinona-2 y 40 g de bromobenzol. Mediante una buena
refrigeración, se mantiene la temperatura durante los pri-
meros 30 minutos entre 15 y 25°C., y a continuación se de-
ja que la preparación termine de reaccionar en el trans-
curso de 4 horas a temperatura ambiente; Se obtienen 37 g de
310 un producto de gran basto, con una viscosidad relativa de
3,6, medida en la solución de 1 g de sustancia en 100 ml
de ácido sulfurico concentrado a 20°C.

Esta solicitud corresponde a la presentada en Alema-
nia el 2 de Marzo de 1.966 bajo el número F 48 563 IVd/39c,
se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Es-
tatuto de la Propiedad Industrial y del artículo 4º del
315 Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES
=====

1) Un procedimiento para la obtención de poliamidas
de elevado peso molecular a partir de β -lactamas, mediante
polimerización aniónica en un sistema de dos fases a base
320 de una solución de β -lactama y un diluyente, caracterizado
por disolverse acetidinona-2, 4-metil-acetidinona-2, 4-etil-
acetidinona-2, 4-vinil-acetidinona-2, cis y trans-3,4-di-
metil-acetidinona-2, o bien sus mezclas, en un compuesto
aromático halogenado, siendo la proporción en peso entre la
325 β -lactama o la mezcla de β -lactamas y el disolvente de
entre 1:10 y 1:1, y porque la solución se diluye con ben-



337314

330 cina pesada hasta tal punto, que la proporción entre el diluyente y la solución de β -lactama está próxima al límite de desintegración, llevándose a cabo la polimerización en el sistema de dos fases obtenido, a temperaturas de entre -20°C . y $+50^{\circ}\text{C}$., con ayuda de catalizadores y cocatalizadores conocidos

2) "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLI- β -AMIDAS"

335 Esta memoria consta de 15 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 27 de Febrero de 1967

Handwritten signature or initials.