

409686



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

a favor de

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT vormals Meister Lucius  
& Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt/  
Main (Republica Federal Alemana) por: "PROCEDIMIENTO PARA LA  
OBTENCION DE POLIAMIDAS TRANSPARENTES"

Memoria Descriptiva

Hace ya mucho que se conocen poliamidas de diami-  
nas alifáticas y de ácidos dicarboxílicos. Muchas poliami-  
das son cristalinas. Los productos cristalinos no pueden ser  
empleados en todos los casos que requieren transparencia.  
5      Otras poliamidas son amorfas. Su punto de fusión es relati-  
vamente bajo, lo mismo que sus temperaturas de solidifica-  
ción. Estas poliamidas pueden ser elaboradas perfectamente  
en láminas, bandas, placas, tubos, revestimientos en cables  
y varias piezas moldeadas por inyección. Sin embargo, debi





no, o diamina(s) aromático-alifática(s) con 7 a 20 átomos de carbono,

35

y

b) uno o varios ácido(s) dicarboxílico(s), y precisamente ácido(s) alifático(s) o cicloalifático(s) con 2 a 20, y preferiblemente 2 a 12, átomos de carbono o ácido(s) dicarboxílico(s) aromático(s) con 7 a 20, y preferiblemente 8 a 15, átomos de carbono, ante todo ácido(s) dicarboxílico(s) mononuclear(es) de la serie del benceno, o mezclas de los ácido(s) dicarboxílico(s) mencionados con uno o varios ácido(s) aminocarboxílico(s) con 2 a 20, y preferiblemente 2 a 12, átomos de carbono, ante todo omega-aminocarboxílico(s) y respectivamente sus lactamas.

40

45

La mezcla de diaminas isómeras de las fórmulas I y II (aminometil-aminopropil-norbornanos, bis-(amino-metil)-2-etil-norbornanos), necesaria para la obtención de las poliamidas según la invención, puede obtenerse de manera en sí conocida partiendo de materias primas baratas, por hidroformilación de diolefinas en presencia de rodio o de cobalto en forma de fina distribución, o de compuestos de rodio o de cobalto, y por sucesiva aminación catalítico-reductora de la mezcla de dialdehidos obtenida. Como diolefina se emplea 2-vinil- o 2-etiliden-norborneno-5, o una mezcla de estas olefinas, y la aminación catalítico-reductora es ejecutada cargando en un recipiente de alta presión amoníaco, hidrógeno,

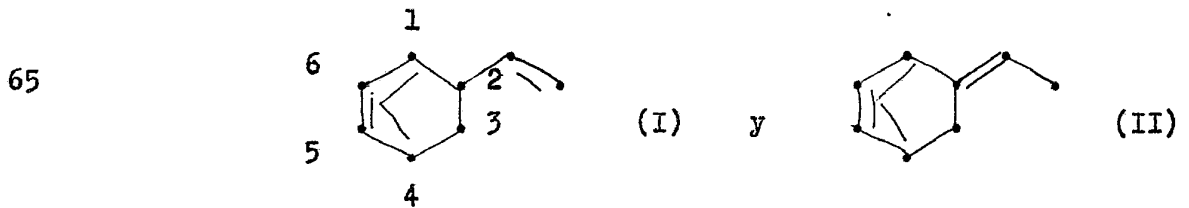
50

55

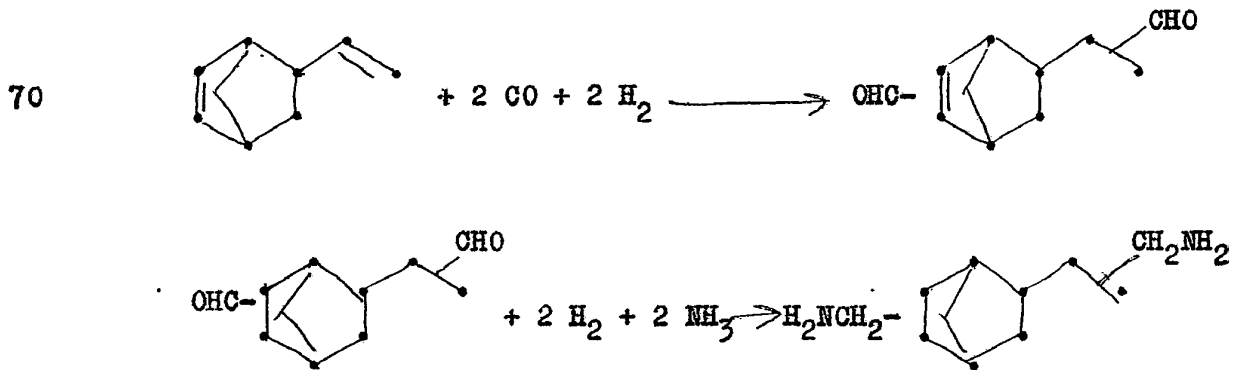


60 catalizador y eventualmente un disolvente y bombeando sólo al alcanzarse la temperatura de reacción los dialdehidos, ello tan rápidamente y agitando que éstos son aminados inmediatamente por reducción.

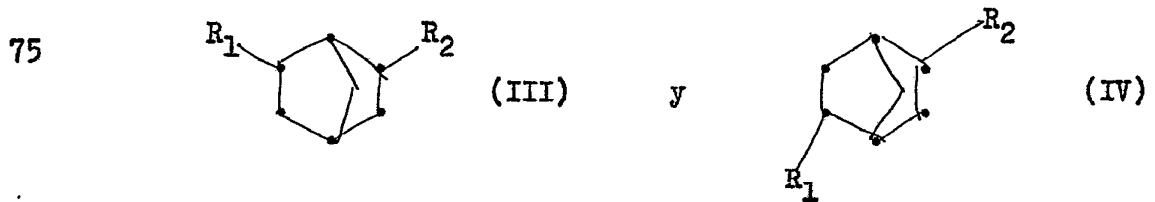
Las reacciones que se desarrollan, partiendo de 2-vinil-norborneno-5 (fórmula I y respectivamente 2-etilidén-norborneno-5 (fórmula II) de las fórmulas



están representadas esquemáticamente de la siguiente manera para el compuesto de la Fórmula I



Se obtienen mezclas de 4 aminometilaminopropilnorbornanos isómeros de las fórmulas generales





donde  $R_1$  representa un resto de aminometil- $(\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-})$  y  $R_2$  representa un resto de 1-aminopropil-2- $(\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \end{matrix} )$  o un resto de 3-aminopropil-1- $(\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2)$ .

80 En el análisis cromático de gases, se ha comprobado que, al emplearse 2-etiliden-norborneno-5, se obtienen las mismas mezclas de diaminas que cuando se emplea 2-vinil-norborneno-5, es decir que en el comienzo de reacción se forma por isomerización, partiendo de 2-etiliden-norborneno-5, 2-vinil-norborneno-5.

85 El vinilnorborneno (fórmula I) es fácil de obtener por síntesis de Diels-Alder partiendo de ciclopentadieno y butadieno. De manera también conocida, puede obtenerse etilidennorborneno (fórmula II), partiendo de vinilnorborneno, por isomerización del doble enlace del grupo vinílico.

90 La hidroformilación de estos dos compuestos con una mezcla de  $\text{CO} + \text{H}_2$  (gas de síntesis) puede verificarse, de manera en sí conocida, en presencia o ausencia de un disolvente a temperaturas de  $100 - 180^\circ \text{C}$ . y a presiones de 100 a 1000 atm. o más. Cuando se emplean catalizadores de cobalto, se ejecuta preferiblemente la reacción a  $140 - 170^\circ \text{C}$ . y a 150 - 400 atm.; para catalizadores de rodio, son ventajosos campos de  $110 - 140^\circ \text{C}$ . y 150 - 600 atm.

95 Como disolventes, son particularmente adecuados los hidrocarburos alifáticos o aromáticos, empleándose con preferencia hidrocarburos aromáticos mononucleares como el

100



benceno o el tolueno.

105 Son catalizadores adecuados para la reacción los carbonilos de rodio y de cobalto, los compuestos formadores de carbonilo de estos metales o los elementos en forma de fina distribución. Son compuestos preferidos de rodio formadores de carbonilo el trióxido de di-rodio y las sales Rh de ácidos débiles, como el ácido acético o el ácido 2-etilhexánico. La concentración del rodio puede variar entre  $10^{-6}$  hasta  $10^{-2}$  g-átomo de rodio/molécula de diolefina, hallándose 110 el campo preferido entre  $10^{-5}$  y  $10^{-4}$  g-átomos de rodio/molécula de diolefina. La concentración del cobalto puede encontrarse entre  $10^{-3}$  y  $10^{-1}$  g-átomo de cobalto/molécula de diolefina, estando aquí comprendido el campo preferido 115 entre  $5 \cdot 10^{-3}$  y  $10^{-5}$  g-átomo de cobalto/molécula de diolefina.

Los compuestos de carbonilo de rodio son, por tanto, de preferir como catalizadores porque, en comparación con los correspondientes compuestos del cobalto, producen con mejor 120 rendimiento los dialdehidos con una concentración de catalizador considerablemente inferior.

El tratamiento de los dialdehidos que se forman se verifica convenientemente por destilación en capa delgada a presiones inferiores a 40 Torr., preferiblemente inferiores 125 a 10 Torr., y a temperaturas de camisa de calentamiento de hasta 200 $\pm$  C.



130 Como se ha dicho ya en la introducción, los dialdehidos se condensan muy fácilmente, con amoniaco, en productos polímeros. También los dialdehidos obtenidos partien  
do de vinilnorborno y respectivamente de etilidennorborne-  
no reaccionan con amoniaco en condiciones en las cuales no  
se verifica hidrogenación alguna, por ejemplo porque la tem-  
peratura es demasiado baja, transformándose en productos sólidos polímeros que no pueden ya ser transformados ulterior-  
mente en diaminas. Estos productos inutilizables de conden-  
sación se forman incluso a temperaturas inferiores a 0º C.

135 El procedimiento según la invención permite transformar, a pesar de ello, los dialdehidos, con buenos rendimientos, en los aminometil-aminopropil-norbornanos isómeros. La aminación catalítico-reductora es ejecutada cargando en  
140 el recipiente de alta presión amoniaco, hidrógeno, catalizador y eventualmente un disolvente, y bombeando sólo a temperatura de reacción los dialdehidos tan rápidamente y agitando que son aminados inmediatamente por reducción.

145 Convenientemente, la reacción es ejecutada a temperaturas de 100 - 160º C., y preferiblemente de 120 a 150º C. La presión del hidrógeno en el recipiente de reacción es regulada, a temperatura ambiente, sobre 100 - 180 atmósferas. Durante el calentamiento, la presión aumenta considerablemente, alcanzándose a temperatura de reacción una presión  
150 total de 200 - 320 atmósferas.



155 Como catalizadores de hidrogenación, se emplean níquel o cobalto, en forma de níquel de Raney y respectivamente de cobalto de Raney, que también pueden ser aplicados a soportes. Un catalizador preferido contiene aproximadamente un 45% de cobalto sobre tierra de infusorios.

160 Convenientemente, el amoníaco debería ser empleado en exceso. Por molécula de grupo de formilo, se necesitan ventajosamente cuando menos 2 moles de amoníaco, y preferiblemente de 4 a 5 moles de amoníaco.

165 La aminación reductora de los dialdehidos puede ser ejecutada sin disolventes especiales, pudiendose eventualmente emplear como disolvente el producto final mismo. Sin embargo, en caso de pequeñas cargas discontinuas, es ventajoso trabajar en adecuados disolventes. Se obtienen resultados particularmente buenos cuando se emplean tetrahidrofurano, isobutanol, butanol e isopropanol como disolventes.

170 La mezcla de las diaminas isómeras es obtenida con buenos rendimientos y sólo una pequeña parte de los dialdehidos es transformada en productos de condensación de más elevado peso molecular. Estos productos de condensación, además, no son sólidos al conducirse la reacción de la manera indicada anteriormente, sino que son flúidos y se encuentran disueltos en la mezcla de reacción, lo cual es de gran ventaja para poder extraer de manera simple los productos del reactor y tratar sin inconvenientes, por destilación en capa delga-

175



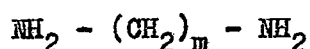
1972

180 da, los productos brutos. Después de la destilación en capa delgada, el producto es rectificado en una columna. La mezcla de isómeros de los aminometil-aminopropil-norbornanos es un líquido incoloro que hierve, a 12 Torr., a 150-151º C. Los compuestos pueden mezclarse con agua, en una relación cualquiera, a temperatura ambiente y el análisis elemental confirma la composición  $C_{11}H_{22}N_2$ .

185 Las mezclas según la invención de las diaminas isómeras de las fórmulas III y IV son compuestos valiosos y pueden ser empleados, por ejemplo, como endurecedores de resinas epoxídicas, o ser elaboradas ulteriormente en poliuretanos previa transformación en los correspondientes diisocianatos. En particular, pueden ser elaboradas directamente, 190 eventualmente con otras diaminas, por policondensación con uno o varios ácido(s) dicarboxílico(s) y/o cicloalifático(s) y/o aromático(s), en poliamidas transparentes que poseen elevadas temperaturas de solidificación y son adecuadas en particular para la elaboración mediante moldeo por inyección.

195 En la obtención de las poliamidas según la invención, pueden eventualmente añadirse otras diaminas a la mezcla de los bis-(aminometil)-2-etilnorbornanos, y precisamente:

200 c) diaminas alifáticas y cicloalifáticas con 2 a 20 átomos de C. Ante todo, son adecuados, como diaminas alifáticas, los compuestos de la fórmula general



205 donde m es un numero entero entre 2 y 12, como diaminas cicloalifáticas los 1,3- y 1,4-bis-aminometilciclohexanos estereocisómeros trans-1,2-bis-aminometilciclobutano, ciclopentano y -ciclohexano. Son especialmente adecuadas la etilendiamina, la hexametilendiamina y la 2-metil-pentametilendiamina.

210 d) diaminas aromáticas con 6 a 20, y preferiblemente 6 a 15, átomos de C, ante todo diaminas mononucleares de la serie del benceno, el 4,4'-, 3,4'- y 3,3'-diaminodifenilo y otros diaminodifenilos, los diaminodifenilmetanos, diaminodifeniléteres y diaminodifenilsulfonas, especialmente las m- y p-fenilendiaminas.

215 e) diaminas aromático-alifáticas con 7 a 20 átomos de C y de la fórmula general



220 donde R representa un enlace químico sencillo o grupos de alquileo iguales o distintos con 1 a 8 átomos de C, y Ar representa un resto aromático bivalente, eventualmente sustituido en el alquilo, por ejemplo m- y p-xililendiamina, 2,5-dimetil-p-xililendiamina y 2,4-dimetil-m-xililendiamina.

225 También pueden emplearse mezclas de las diaminas mencionadas bajo c) a e).

La cantidad máxima de diaminas que puede conden-



sarse simultáneamente sin que la poliamida pierda su transparencia depende del número y de la naturaleza de las diaminas añadidas.

260 Las diaminas alifáticas con un esqueleto de carbono ramificado, así como las diaminas cuyo esqueleto de carbono contiene uno o varios restos cicloalifáticos, pueden ser condensados en una cantidad superior a la de las diaminas con esqueleto de carbono en cadena recta o aromático.

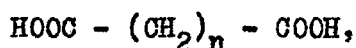
265 Además, puede condensarse una mezcla de distintas diaminas en cantidad superior a la de una sola diamina.

En general, es posible añadir hasta un 80% molar, y preferiblemente hasta un 50% molar (referido a la entera mezcla de diaminas) de las diaminas mencionadas bajo c) a e),

270 sin que la poliamida pierda su transparencia.

Como ácidos dicarboxílicos, pueden emplearse ácidos dicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, y precisamente, como ácidos dicarboxílicos alifáticos y cicloalifáticos, los que tienen de 2 a 20 átomos de C; los ácidos

275 dicarboxílicos alifáticos empleados con preferencia son compuestos de la fórmula general



donde n representa 0 o un número entero comprendido entre 1 y 10. Son ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos empleados con

280 preferencia los ácidos 1,3-ciclopentandicarboxílicos estéreoisómeros, los ácidos 1,3- y 1,4-ciclohexandicarboxílicos y el



ácido 4,4-diciclohexil-dicarboxílico. Es particularmente adecuado el ácido adípico.

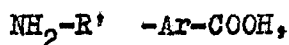
285 Como ácidos dicarboxílicos aromáticos pueden emplearse los que tienen de 7 a 20, y con preferencia de 8 a 15, átomos de C, ante todo los ácidos dicarboxílicos mononucleares de la serie del benceno. Son particularmente adecuados el ácido tereftálico y el ácido isoftálico. Otros ejemplos ulteriores son el ácido 3,5-piridindicarboxílico, el 290 1,4-, 1,5- y otros ácidos naftalindicarboxílicos, el ácido 4,4'-difenildicarboxílico, los ácidos difenilsulfodicarboxílicos y los ácidos benzofenondicarboxílicos.

295 Como ácidos aminocarboxílicos, pueden añadirse los que tienen de 2 a 20 átomos de C, ante todo los compuestos de la fórmula general



y especialmente el ácido amonopivalínico, el ácido épsilon-aminocaprónico y el ácido omega-aminododecánico.

300 También pueden añadirse ácidos aminocarboxílicos aromáticos y respectivamente alifático-aromáticos de la fórmula



305 donde R' representa un enlace químico sencillo o un grupo alquileo con 1 a 8 átomos de C, y Ar representa un resto aromático bivalente, eventualmente sustituido en el alquilo. Son particularmente preferidos el ácido m- y el ácido p-



aminobenzoico.

310 También pueden emplearse mezclas de dos o más de los ácidos dicarboxílicos y respectivamente ácidos aminocarboxílicos mencionados.

La cantidad máxima de ácidos aminocarboxílicos que puede condensarse sin que la poliamida pierda su transparencia depende del número y de la naturaleza de los ácidos aminocarboxílicos añadidos.

315 Los ácidos aminocarboxílicos alifáticos con esqueleto de carbono ramificado y los ácidos aminocarboxílicos cuyo esqueleto de carbono contiene uno o varios restos cicloalifáticos pueden ser condensados en cantidad superior a la de los ácidos aminocarboxílicos con esqueleto de carbono de cadena recta o aromático. Además, puede condensarse una  
320 mezcla de distintos ácidos aminocarboxílicos en cantidad superior a la de un solo ácido aminocarboxílico.

En general, es posible añadir hasta un 70% en peso, y preferiblemente hasta un 50% en peso (referido a la  
325 entera mezcla de las materias primas) de ácidos aminocarboxílicos sin que la poliamida pierda su transparencia.

Las poliamidas según la invención pueden ser obtenidas de manera conocida por condensación en estado de fusión.

330 La mezcla de diaminas y los ácidos dicarboxílicos son cargados en cantidades estequiométricas o en cantidades



aproximadamente estequiométricas, eventualmente con adición de agua y/o de ácido acético, o también las sales de las diaminas y de los ácidos dicarboxílicos, y eventualmente una adición de ácidos aminocarboxílicos o de sus lactamas, en un autoclave de agitador, luego se funde, se descarga después de algún tiempo el vapor de agua, se agita durante algún tiempo en corriente de gas inerte y se sigue luego condensando en vacío hasta alcanzar el peso molecular deseado.

Las viscosidades específicas reducidas de las poliamidas tienen que encontrarse entre 0,8 dl/g y 3 dl/g (medidas en soluciones de 1 g de poliamida en 100 ml de fenoltetracloroetano (3 + 2 partes en peso) a 25°C), y preferiblemente entre 1 dl/g y 2 dl/g.

En la condensación en estado de fusión pueden también emplearse derivados formadores de amidas de las materias primas, por ejemplo, en lugar de los ácidos dicarboxílicos, sus ésteres o amidas, en lugar de las diaminas sus amidas o isocianatos, y respectivamente, en lugar de los ácidos aminocarboxílicos, sus lactamas.

Otra posibilidad para la obtención de las poliamidas consiste en la transformación de la mezcla de diaminas con halogenuros de ácidos dicarboxílicos por el procedimiento de condensación en la superficie de separación y respectivamente en disolvente.



360 Las poliamidas según la invención son transparentes y poseen elevadas temperaturas de solidificación. Los distintos componentes de la mezcla de diaminas influyen en las propiedades de las poliamidas de modo que no se verifica cristalización alguna. Por otra parte, los distintos componentes de esta mezcla de diaminas no surten el indeseado efecto de deprimir demasiado las temperaturas de solidificación de las poliamidas según la invención.

365 Algunas de las poliamidas según la invención se ponen ligeramente turbias, al enfriar lentamente en la masa de fusión, debido a una pequeña cristalización. Sin embargo, se obtienen con ellas artículos moldeados transparentes si se vela por un rápido enfriamiento a temperaturas inferiores a las temperaturas de glaseado una vez que ha tenido lugar la conformación termoplástica, por ejemplo por inyección, con prensas de moldeo, en moldes fríos.

370 Obtención de la mezcla de aminometil-aminopropil-norbornanos isómeros:

375 Ejemplo 1

380 Se transformó en un autoclave de 2 l., durante 1 hora, a 120-125°C., con gas de síntesis y a una presión de 450 atm., una solución de 400 g (3,21 mol) de etilidennorborneno en 800 ml de benceno, a la que se había añadido 0,2 mmol de octanoato de rodio (III). Previo enfriamiento y extracción del autoclave, se separó por destilación, de la so-



lución de reacción, el benceno en evaporador de capa delgada, a 150 Torr. y a 80º C. de temperatura de camisa. Se volvió a destilar el residuo a una temperatura de camisa de  
385 160º C. y a 3 - 5 Torr. en el evaporador de capa delgada. Se transformaron 430 g (74,4% del rendimiento teórico) de etilnorbornano doblemente formilado.

### Ejemplo 2

La repetición del Ejemplo con 400 g de vinilnorborneno, en lugar de etilidennorborneno, produjo en las mismas condiciones 456 g = 79% de la teoría, de etilnorborneno doblemente formilado.  
390

El análisis cromatográfico de gases demostró que no existía diferencia notable alguna en la composición de los productos que se habían formado partiendo de vinilnorborneno (Ejemplo 2) y respectivamente de etilidennorborneno (Ejemplo 1).  
395

### Ejemplo 3

Se carga un recipiente de alta presión, de una capacidad de 2 l., con 204 g (12 mol) de amoníaco, 200 ml de tetrahidrofurano y 20 g de níquel de Ransy. Se carga hidrógeno a presión hasta una presión de aprox. 100 atm., y se calienta a 135º C. Cuando se ha alcanzado esta temperatura, se carga a presión hidrógeno y se regula una presión total de 280 atm. A través de una bomba dosificadora de alta presión, se bombean ahora en el recipiente de reacción, en un  
400  
405



plazo de 1 hora, 270 g (1,5 mol) de mezcla de bisformile  
tilnorborneno obtenido según el Ejemplo 1. Se deja reac-  
410 cionar durante 30 minutos y, luego se enfria inmediatamen-  
te. Después de enfriar y expandir el exceso de hidrógeno,  
se filtra primero el producto extraído del recipiente de  
reacción. A continuación, se eliminan el amoníaco todavía  
presente y el disolvente. El producto bruto que queda es  
destilado, a 1 Torr. aproximadamente y a una temperatura  
415 de camisa de 140º C., en un evaporador en capa delgada, y  
el producto de destilación así obtenido es fraccionado a  
continuación en una columna de camisa de plata. Después de  
una pequeña cantidad de cabezas de destilación, se obtiene  
la fracción principal de un p.e.<sub>12</sub> = 150 - 151º C. Rendi-  
420 miento : 210 g (1,15 mol), correspondientes al 77% del  
rendimiento teórico.

La mezcla de los aminometil-aminopropil-norborna-  
nos isómeros es un líquido incoloro susceptible de mezcla,  
en cualquier relación, con agua.

425 Ejemplo 4

Se carga un recipiente de alta presión de una ca-  
pacidad de 5 l. con 510 g (30 mol) de amoníaco, 500 ml de  
isobutanol y 50 g de un catalizador que contiene un 45% de  
cobalto sobre tierra de infusorios. Después de cargar hidró-  
430 geno a una presión de aprox. 100 atm., se calienta a 150º C;  
una vez que se ha alcanzado esta temperatura, se regula, car



gando hidrógeno a presión, una presión total de 250 atm.

435 Luego, con una bomba de dosificación de alta presión, se bombean en el recipiente de reacción, en un plazo de 1,5 horas, 540 g (3 mol) de la mezcla de bisformil-etil norbornano obtenida según el Ejemplo 2. Se deja reaccionar durante otros 15 minutos y, luego, se enfría inmediatamente.

La carga es tratada de la manera descrita en el Ejemplo 3.

440 La destilación fraccionada produce 431 g (2,37 mol) de una mezcla de aminometil-aminopropil-norbornanos isómeros, equivalente al 79% del rendimiento teórico.

Ejemplo 5

445 Para la obtención de la sal, se calientan 182,3 g de la mezcla de bis- aminometil-2-etilnorbornanos, 166,1 g de ácido tereftálico y 2 l de etanol, durante 1 hora, hasta la ebullición, se añade lentamente agua hasta obtener una solución clara, se extrae el disolvente en vacío de chorro de agua y se seca durante 12 horas en el armario de secado.

450 Para la policondensación, se carga la sal en un autoclave, se expelle el aire con nitrógeno, se evacúa y se cierra el autoclave. Se funde la sal a 280° C., se agita durante 30 minutos a esta temperatura, se descarga la presión en el transcurso de 1 hora, se hace pasar nitrógeno por el aparato y se agita durante 1 hora. A continuación, se eva  
455 cua hasta 0,1 Torr. y se agita durante 1 hora a 280° C.



La poliamida es transparente y posee una viscosidad específica reducida de 1,4 dl/g y una temperatura de solidificación de 201º C.

460 Ejemplo 6

Como se describe en el Ejemplo 1, se obtiene la sal de 182,3 g de la mezcla de diamina y 166,1 g de ácido isoftálico y se condensa a 280º C.

465 La poliamida es transparente y tiene una viscosidad específica reducida de 1,3 dl/g y una temperatura de solidificación de 186º C.

Ejemplo 7

470 De la manera descrita en el Ejemplo 1, se obtiene la sal de 182,3 g de la mezcla de diaminas y 146,1 g de ácido adipínico y se condensa a 280º C.

La poliamida es transparente y posee una viscosidad específica reducida de 1,6 dl/g y una temperatura de solidificación de 117º C.

Ejemplo 8

475 Como se describe en el Ejemplo 1, se obtiene separadamente dos sales de:

A : 182,3 g de la mezcla de diaminas y 166,1 g de ácido tereftálico,

480 B : 116,2 g de 2-metilpentametilendiamina y 166,1 g de ácido tereftálico,

Se mezclan entre sí 200 g de la sal A y 100 g de



la sal B, y, de la manera descrita en el Ejemplo 1, se policondensa a 280º C.

485 La poliamida resultante es transparente y posee una viscosidad específica reducida de 1,1 dl/g y una temperatura de solidificación de 180º C.

Ejemplo 9

490 Se mezclan con 50 g de épsilon-caprolactama 200 g de la sal obtenida según el Ejemplo 1 de la mezcla de diamina y de ácido tereftálico y, como se describe en el Ejemplo 1, se policondensa a 280º C.

La poliamida es transparente y posee una viscosidad específica reducida de 1,6 dl/g y una temperatura de solidificación de 171º C.

495 Esta patente de invención se corresponde a las depositadas en Alemania (Republica Federal Alemana) con los núms P 21 63 753.6 y P 21 63 754.7 y tienen la prioridad de fecha 22 diciembre 1971 por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto sobre la Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión de Paris.

500

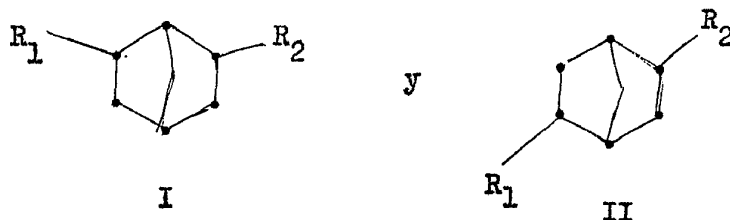
R E I V I N D I C A C I O N E S

1).- Procedimiento para la obtención de poliamidas transparentes por policondensación de diaminas y de ácidos dicarboxílicos, y respectivamente de sus derivados formadores de amidas, de manera en sí conocida y en condiciones corrientes, caracterizado por emplearse :

505



a) Mezclas de aminometil-aminopropilnorbonanos isómeros de las fórmulas



510

donde representan  $R_1$  un resto  $NH_2-CH_2$  y  $R_2$  un resto 1-aminopropil-2 o un resto 3-aminopropil-1,

515

o mezclas de las diaminas isómeras mencionadas con una o varias otras diamina(s), y precisamente diamina(s) alifática(s) o cicloalifáticas(s) con 2 a 20, y preferiblemente 2 a 12, átomos de carbono, o diamina(s) aromática(s) con 6 a 20, y preferiblemente 6 a 15 átomos de carbono, ante todo diamina(s) mononuclear(es) de la serie del benceno, o diamina(s) aromático-alifática(s) con 7 a 20 átomos de carbono.

520

y

b) uno o varios ácido(s) dicarboxílico(s), y precisamente ácido(s) dicarboxílico(s) alifático(s) o cicloalifático(s) con 2 a 20, y preferiblemente 2 a 12, átomos de carbono, o ácido(s) dicarboxílico(s) aromáticos con 7 a 20, y preferiblemente 8 a 15, átomos de carbono, ante todo ácido(s) dicarboxílico(s) mononuclear(es) de la serie del benceno,

525

o mezclas de los ácidos dicarboxílicos mencionados



530 con uno o varios ácido(s) aminocarboxílico(s) con 2 a 20, y preferiblemente 2 a 12, átomos de carbono, ante todo ácido(s) omega-aminocarboxílico(s) y respectivamente sus lactamas.

535 2).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por emplearse, al lado de la mezcla de diaminas isómeras de las fórmulas I y II, diaminas de la fórmula general  $NH_2-(CH_2)_m-NH_2$ , donde m representa un número comprendido entre 2 y 12, o 2-metilpentametildiamina.

540 3).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por emplearse como ácido(s) dicarboxílico(s), ácido tereftálico(s), ácido isoftálico, o ácido adipínico, o una mezcla de dichos ácidos.

545 4).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por emplearse, como lactama de ácido aminocarboxílico, épsilon-caprolactama.

550 5).- Procedimiento, según la reivindicación 1), caracterizado porque las mezclas de diaminas isómeras son obtenidas por hidroformilación de diolefinas en presencia de rodio o de cobalto en forma de fina distribución, o de compuestos del rodio o del cobalto y por sucesiva aminación catalítico-reductora de la mezcla de dialdehídos obtenida, empleando como diolefina 2-vinil- o 2-etiliden-norborneno-5- o una mezcla de estas diolefinas y ejecutarse la aminación catalítico-reductora de modo que se carga en el recipiente de alta



555 presión amóniaco, hidrógeno, catalizador y eventualmente un disolvente, y bombearse agitando sólo al alcanzarse la temperatura de reacción, los dialdehidos, tan rápidamente que son aminados inmediatamente por reducción.

560 6).- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIAMIDAS TRANSPARENTES"

Esta memoria consta de 23 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 16 de diciembre de 1972