

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 580 977**

21 Número de solicitud: 201500153

51 Int. Cl.:

C07D 207/44 (2006.01)

C08G 69/26 (2006.01)

C09B 62/343 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación:

27.02.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

30.08.2016

Fecha de la concesión:

22.11.2016

45 Fecha de publicación de la concesión:

29.11.2016

73 Titular/es:

UNIVERSIDAD DE BURGOS (100.0%)

C/ Hospital del Rey s/n

09001 Burgos (Burgos) ES

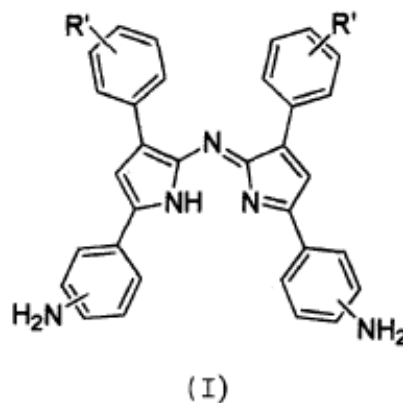
72 Inventor/es:

**GARCÍA PÉREZ , José Miguel ;
PABLOS LAGARTOS, Jesús Luis;
MUÑOZ SANTAMARÍA , María Asunción ;
GARCÍA GARCÍA , Félix Clemente ;
VALLEJOS CALZADA , Saúl ;
MENDÍA JALÓN, Aranzazu;
TRIGO LÓPEZ , Miriam;
SERNA ARENAS , Felipe ;
MIGUEL ORTEGA , Álvaro y
FERRER RULLÁN , Ramón**

54 Título: **Poliamidas aromáticas con coloración inherente y utilización de las mismas**

57 Resumen:

Nuevas poliamidas aromáticas con color azul inherente a su estructura química preparadas a partir de una diamina aromática de formula (I) como cromóforo. Procedimiento de preparación de las poliamidas aromáticas y usos de las mismas.



ES 2 580 977 B2

**POLIAMIDAS AROMÁTICAS CON COLORACIÓN INHERENTE Y
UTILIZACIÓN DE LAS MISMAS**

DESCRIPCIÓN

5

CAMPO DE LA TÉCNICA

La presente invención se refiere a nuevas poliamidas aromáticas, o aramidas, con color azul
10 inherente y a un procedimiento para su preparación. También se refiere al monómero que proporciona el color a la poliamida y al empleo de ésta por ejemplo como fibra en la elaboración de tejidos de protección y papel, como recubrimiento y como material compuesto.

15

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Las poliamidas aromáticas, o aramidas, se transforman generalmente en fibras para la elaboración
20 de materiales de altas prestaciones como de tejidos de protección, papel aislante, materiales compuestos y recubrimientos (J. M. Garcia, F. C. Garcia, F. Serna, J. L. de la Peña, High-performance aromatic polyamides, Progress in Polymer Science, 2010, 35, 623-686).

25

La tinción de estos materiales es compleja debido tanto a la propia estructura química que da lugar a fuertes interacciones intercatenarias como a la alta cristalinidad, fomentada en el proceso de hilado, de cara a la consecución de elevadas propiedades mecánicas
30 y térmicas de las fibras. Por tanto, la producción de fibras de poliamidas aromáticas coloreadas es un tópico de gran interés tecnológico, dadas las grandes dificultades que presenta su tinción.

A día de hoy aún no se ha podido establecer un

sistema de tintura óptimo para las aramidas. En el caso de la *meta*-aramida la fibra se tiñe mediante el uso de colorantes catiónicos y agentes químicos ("carriers") para facilitar la penetración del colorante. A pesar de
5 que la tintura catiónica permite obtener un gran rango de colores, la resistencia a la luz de este tipo de tintura no es elevada y queda casi siempre en valores límites bajos para los requerimientos de mercados y de usuarios exigentes. Incluso el uso de técnicas de
10 tintura STD ("Supercritical Fluid Dyeing") con temperaturas de hasta 200 °C y presiones de 10 ATM o más, no consiguen los resultados óptimos que demanda el mercado.

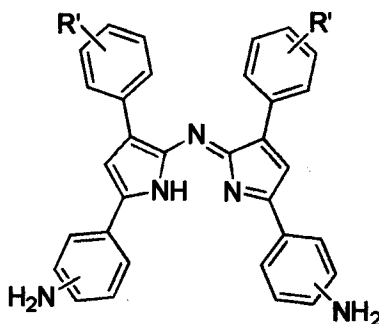
También es posible teñir de un modo más permanente
15 y eficaz las aramidas mediante la inyección de sustancias colorantes que se añaden como un concentrado al polímero inmediatamente antes de la extrusión de la fibra. Este proceso se conoce como "producir color" o teñido en masa. Las ventajas de este procedimiento son
20 que los procesos textiles no tienen que soportar los rigores de teñido, y la solidez del tinte es generalmente superior a la tintura catiónica tradicional.

Teniendo en cuenta estos hechos, el desarrollo
25 de fibras que presenten una coloración inherente a la propia constitución química del material, y que por tanto no sea necesario someterlas a tinciones tras su producción, presenta un elevado interés industrial por dos motivos: simplifica un proceso industrial de
30 producción de fibras coloreadas, ya que se suprime el paso de tinción de las fibras, y permite la obtención de un material con un color intrínseco mucho más duradero.

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

Los inventores han desarrollado un monómero
 diamina de fórmula (I), de nombre químico para el
 5 compuesto de fórmula (Ia) (Z)-5-(4-aminofenil)-N-(5-(4-
 aminofenil)-3-(4-metoxifenil)-2H-pirrol-2-ilideno)-3-(4-
 metoxifenil)-1H-pirrol-2-amina, que confiere color
 inherente (cromóforo) a las poliamidas que lo contienen,
 las cuales, además, conservan o mejoran sus excelentes
 10 propiedades mecánicas y térmicas.

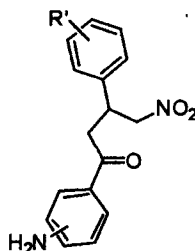
Así, un aspecto de la invención se refiere a un
 monómero de fórmula (I)



(I)

donde cada R' se selecciona independientemente
 del grupo que consiste en (C₁-C₆)alquiloxi, (C₆-
 C₁₂)ariloxi, di(C₁-C₆)alquilamino, nitro, ciano, cloro y
 bromo.

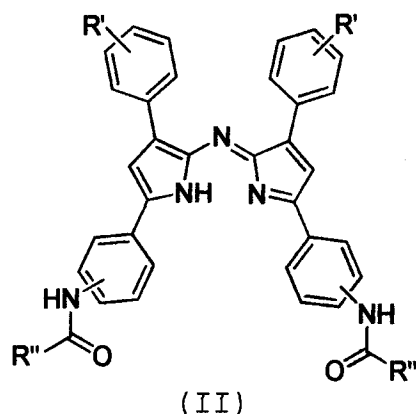
Otro aspecto de la invención se refiere a un
 procedimiento de preparación de un monómero de fórmula
 (I) que comprende hacer reaccionar un compuesto de
 fórmula (VI)



(VI)

donde R' se selecciona independientemente del grupo que consiste en (C₁-C₆)alquiloxi, (C₆-C₁₂)ariloxi, di(C₁-C₆)alquilamino, nitro, ciano, cloro y bromo, con acetato de amonio (CH₃COONH₄).

Otro aspecto de la invención se refiere a un compuesto de fórmula (II),



(II)

donde cada R' se selecciona del grupo que consiste en (C₁-C₆)alquiloxi, (C₆-C₁₂)ariloxi, di(C₁-C₆)alquilamino, nitro, ciano, cloro y bromo; y cada R'' es (C₁-C₃)alquilo o (C₆-C₁₂)arilo.

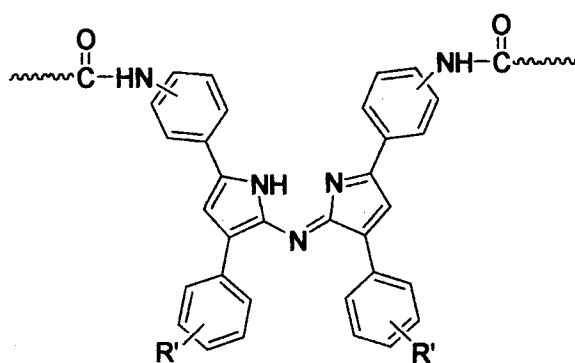
Dicho compuesto de fórmula (II) es un modelo discreto de poliamida y se puede obtener a partir del grupo cromóforo definido anteriormente. Este modelo se emplea para mimetizar el comportamiento del polímero en disolución, y en mezclas de polímeros, de forma que permite modelar características de los materiales finales sin necesidad de ensayo experimental previo, con el consiguiente ahorro de costes. También tiene utilidad en sí mismo como colorante convencional compatible con poliamidas aromáticas.

Otro aspecto de la invención se refiere a un procedimiento de preparación de un compuesto de fórmula (II) que comprende hacer reaccionar un monómero de fórmula (I) tal como se ha definido anteriormente, con un compuesto de fórmula R''COR''' (IX), donde R'' es (C₁-

C₃)alquilo o (C₆-C₁₂)arilo y R''' se selecciona del grupo que consiste en halógeno, hidroxilo o (C₁-C₆)alquilo.

El monómero de fórmula (I) y el compuesto de fórmula (II) son compuestos con un color azul intenso. La tonalidad azul de los polímeros obtenibles a partir del monómero de fórmula (I) depende del porcentaje de unidades estructurales que contengan el grupo cromóforo. Esta característica permite obtener poliamidas de color azul, por ejemplo fibras de aramida, que además conservan o mejoran sus excelentes propiedades mecánicas y térmicas.

Por tanto, otro aspecto de la invención se refiere a una poliamida aromática que comprende el fragmento de fórmula (III)



(III)

donde cada R' se selecciona independientemente del grupo que consiste en (C₁-C₆)alquilo, (C₆-C₁₂)arilo, di(C₁-C₆)alquilamino, nitro, ciano, cloro y bromo.

La invención que aquí se describe es plenamente compatible con los actuales procedimientos de producción comercial de las aramidas y no implica costosas modificaciones de los equipos de proceso y de control de proceso.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Se complementa la presente memoria descriptiva

con un juego de figuras ilustrativas y no limitativas de la invención.

Figura 1: Caracterización del monómero de fórmula (Ia):
5 estructura química; a) espectro de infrarrojo; b) espectro de resonancia magnética nuclear de protón (^1H -RMN); c) espectro de resonancia magnética nuclear de carbono (^{13}C -RMN).

Figura 2: Caracterización del modelo (IIa): estructura
10 química; a) espectro de infrarrojo; b) espectro de resonancia magnética nuclear de protón (^1H -RMN); c) espectro de resonancia magnética nuclear de carbono (^{13}C -RMN).

Figura 3: Caracterización del polímero: estructura
15 química; a) espectro de resonancia magnética nuclear de protón de la copoliamida **PI** (10% monómero cromóforo) (^1H -RMN); b) espectro de resonancia magnética nuclear de protón de la copoliamida **PII** (1% monómero cromóforo) (^1H -RMN); c) espectro de resonancia magnética
20 nuclear de protón de la copoliamida **PIII** (0,1% monómero cromóforo) (^1H -RMN).

Figura 4: Aspecto físico de las poliamidas aromáticas **PI**, **PII** y **PIII** tras la polimerización (a) así
25 como obtenidas en forma de película por disolución de *N,N*-dimetilacetamida (DMA) y evaporación a una temperatura entre 60 y 80 °C (b).

30 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Los términos indicados en la presente invención deberán ser entendidos en su significado ordinario conocido en la técnica, a menos que se indique lo contrario.

35 Para los fines de la presente invención, los

términos "poliamida aromática" o "aramida" se usan indistintamente.

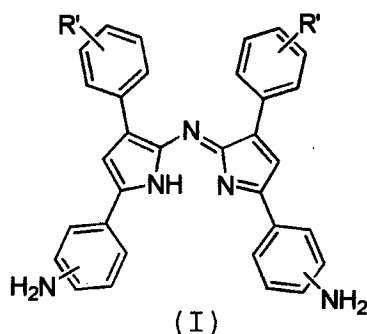
El término (C_1-C_n) alquilo se refiere a una cadena hidrocarbonada saturada lineal o ramificada que contiene
5 de 1 a n átomos de carbono según se indique en la descripción. Ejemplos no limitativos de grupos (C_1-C_n) alquilo incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, n-pentilo, etc. Esta definición de grupo (C_1-C_6) alquilo aplica también a los términos (C_1-C_6) alquilo
10 (C_6) alquilo, como por ejemplo metoxi, isopropoxi, etc., y di (C_1-C_6) alquilamino, como por ejemplo dimetilamino, dietilamino, diisopropilamino, etc.

El término halógeno significa un radical de fluoro, cloro, bromo o iodo.

15 El término (C_6-C_{12}) arilo se refiere a un sistema de anillos carbocíclico aromático que contiene de 6 a 12 átomos de carbono, que puede ser monocíclico o bicíclico. En el caso de ser un anillo bicíclico los anillos pueden estar separados o condensados. Ejemplos
20 de grupos (C_6-C_{12}) arilo incluyen fenilo, bifenilo, 1-naftilo y 2-naftilo. Esta definición de grupo (C_6-C_{12}) arilo aplica también al término (C_6-C_{12}) ariloxi, como por ejemplo fenoxi (C_6) o 2-naftoxi (C_{10}) .

La invención se refiere a nuevas aramidas como
25 materiales poliméricos basados en un monómero diamina de fórmula (I). Este monómero presenta como característica la de poseer un color azul intenso apreciable a simple vista que da lugar a una banda ancha de absorción en el espectro obtenido por espectroscopía ultravioleta/
30 visible mediante reflectancia, que se observa desde 500 nm hasta 800 nm y que presenta máximos poco definidos en 660 y 711 nm.

Tal como se ha mencionado anteriormente, la presente invención se refiere a un monómero de fórmula
35 (I)

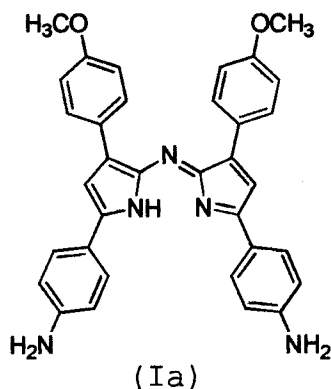


En la fórmula anterior, los sustituyentes R' y NH₂ pueden estar en cualquier posición del anillo de fenilo al cual están unidos, es decir, tanto los grupos amino como los R' pueden estar independientemente en posición orto, meta o para.

En una realización preferida, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones descritas anterior o posteriormente, la invención se refiere a un compuesto de fórmula (I), donde los sustituyentes R' y NH₂ están en posición para.

En otra realización preferida, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones descritas anterior o posteriormente, la invención se refiere a un compuesto de fórmula (I), donde cada R' es un grupo (C₁-C₆)alquiloxi, (C₆-C₁₂)ariloxi, di(C₁-C₆)alquilamino, nitro, ciano, cloro o bromo, más preferiblemente, cada R' es un grupo metoxi o etoxi, y más preferiblemente, un grupo metoxi.

En otra realización preferida, el monómero de fórmula (I) tiene la fórmula (Ia).

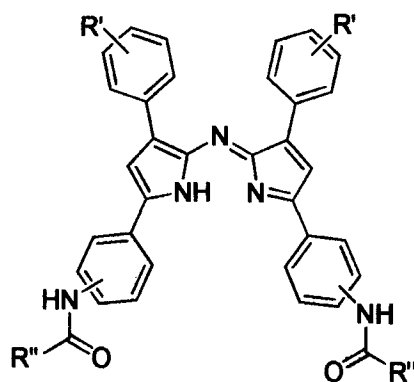


Tal como se ha mencionado previamente, el monómero de fórmula (I) se puede preparar mediante un procedimiento que comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula (VI) con acetato de amonio
 5 (CH₃COONH₄).

Esta reacción se puede llevar a cabo en un disolvente adecuado, como por ejemplo etanol, y a una temperatura adecuada, por ejemplo calentando a reflujo.

El compuesto VI se prepara por procedimientos habituales en el estado del arte a partir de *o*- *m*- o *p*- acetilanilina y de benzaldehído sustituido en posición *o*- *m*- o *p*- por un grupo R' comercial, donde R' consiste en (C₁-C₆)alquiloxi, (C₆-C₁₂)ariloxi, di(C₁-C₆)alquilamino, nitro, ciano, cloro y bromo. Estos procedimientos
 15 incluyen una etapa de condensación a temperatura ambiente en un disolvente, por ejemplo etanol, en presencia de base, por ejemplo hidróxido sódico acuoso, para dar lugar a una chalcona, que seguidamente se hace reaccionar con nitrometano en un disolvente inerte, por
 20 ejemplo etanol, en presencia de una base, por ejemplo dietilamina, a alta temperatura, por ejemplo la de ebullición del disolvente, para dar lugar al compuesto (VI).

La invención también se refiere a un compuesto
 25 de fórmula (II)



(II)

tal como se ha definido anteriormente. En el compuesto de fórmula (II), los sustituyentes R' y NHCOR'' pueden estar en cualquier posición del fenilo al cual están unidos, es decir, tanto R' como NHCOR' pueden estar
5 en posición *orto*, *meta* o *para*.

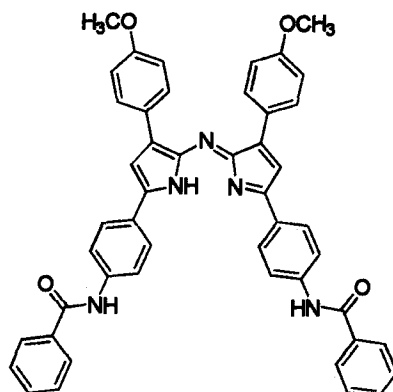
En una realización preferida, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones descritas anterior o posteriormente, la invención se refiere a un compuesto de fórmula (II),
10 donde los sustituyentes R' y NHCOR'' están en posición *para*.

En otra realización preferida, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones descritas anterior o posteriormente, los
15 grupos R'' de cada anillo en el compuesto de fórmula (II) son iguales.

En otra realización preferida, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones descritas anterior o posteriormente, la
20 invención se refiere a un compuesto de fórmula (II), donde cada R' es un grupo (C₁-C₆)alquiloxi, más preferiblemente, cada R' es un grupo metoxi o etoxi, y más preferiblemente, un grupo metoxi.

En otra realización preferida, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones descritas anterior o posteriormente, la
25 invención se refiere a un compuesto de fórmula (II), donde cada R'' es un grupo (C₆-C₁₂)arilo, más preferiblemente, un grupo fenilo.

30 En otra realización preferida, el monómero de fórmula (II) tiene la fórmula (IIa).

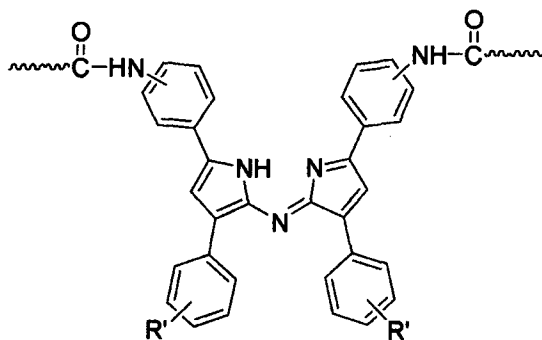


(IIa)

Como se ha indicado anteriormente, también forma parte de la invención un procedimiento de preparación de un compuesto de fórmula (II) que comprende hacer reaccionar un monómero de fórmula (I), tal como se ha definido anteriormente, con un compuesto de fórmula R''COR''' (IX), donde preferentemente el compuesto (IX) es cloruro de acetilo o cloruro de benzoílo, y más preferentemente cloruro de benzoílo.

Esta reacción se puede llevar a cabo en un disolvente adecuado, como por ejemplo *N,N*-dimetilacetamida (DMA) a una temperatura adecuada, preferentemente 0 °C, y opcionalmente en presencia de una base tal como trietilamina (TEA).

Tal como se ha dicho anteriormente, la invención también se refiere a una poliamida aromática que comprende el fragmento de fórmula (III)



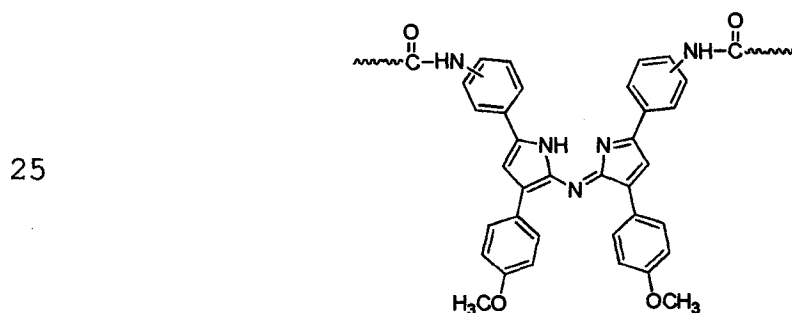
(III)

En el fragmento de fórmula (III), los sustituyentes R' y NHCO pueden estar en cualquier posición del de fenilo al cual están unidos, es decir R' y NHCO pueden estar en posición *orto*, *meta* o *para*.

5 En una realización preferida, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones descritas anterior o posteriormente, la invención se refiere a una poliamida aromática que comprende el fragmento de fórmula (III), donde los
10 sustituyentes R' y los NHCO están en posición *para*.

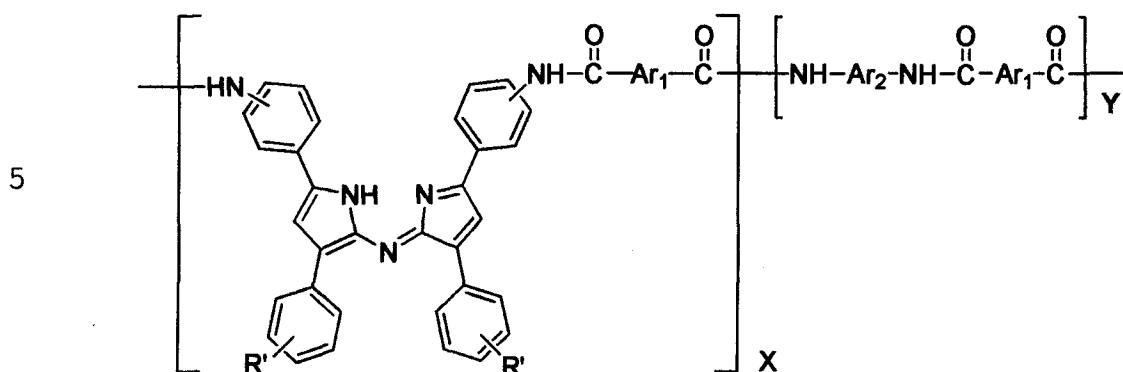
En otra realización preferida, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones descritas anterior o posteriormente, la invención se refiere a una poliamida aromática que
15 comprende el fragmento de fórmula (III), donde cada R' es un grupo (C₁-C₆)alquiloxi, más preferiblemente, cada R' es un grupo metoxi o etoxi, y más preferiblemente, un grupo metoxi.

En otra realización preferida, la invención
20 también se refiere a una poliamida aromática que comprende el fragmento de fórmula (IIIa).



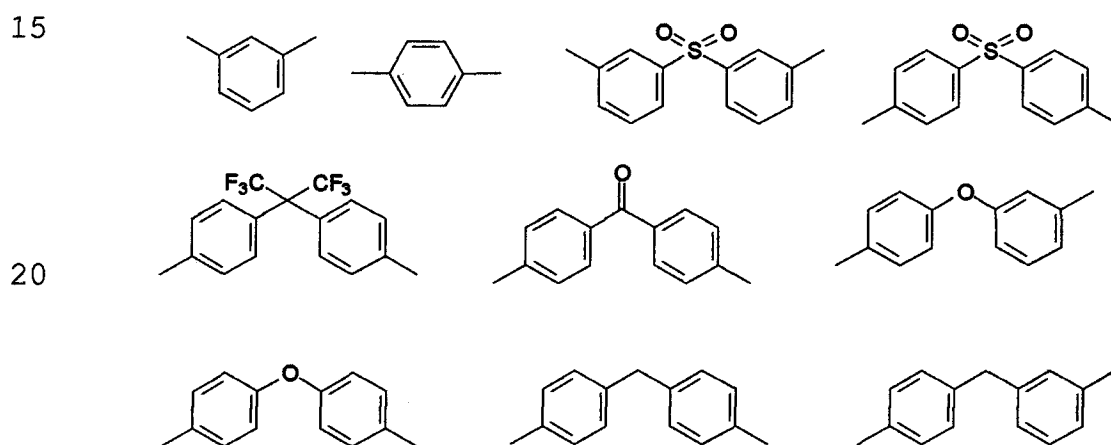
(IIIa)

30 En otra realización preferida, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones descritas anterior o posteriormente, la poliamida aromática de la invención comprende la unidad
35 repetitiva de fórmula (IV)

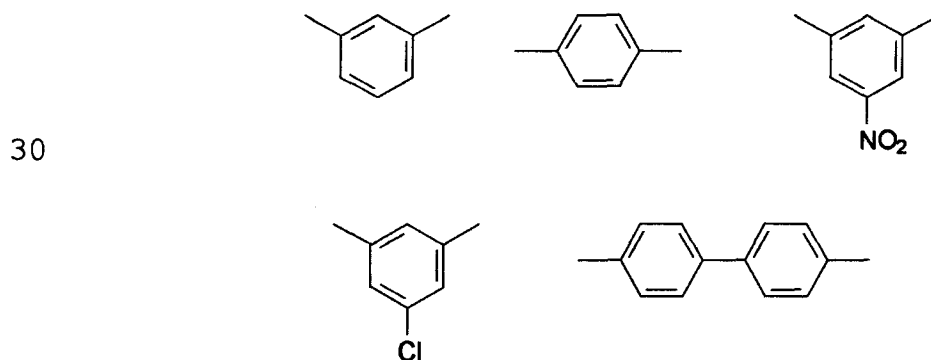


(IV)

donde cada R' se selecciona del grupo que consiste en (C₁-C₆)alquiloxi, (C₆-C₁₂)ariloxi, di(C₁-C₆)alquilamino, nitro, ciano, cloro y bromo; Ar₁ representa un birradical seleccionado entre las siguientes fórmulas:



25 Ar₂ representa un birradical seleccionado entre las siguientes fórmulas:



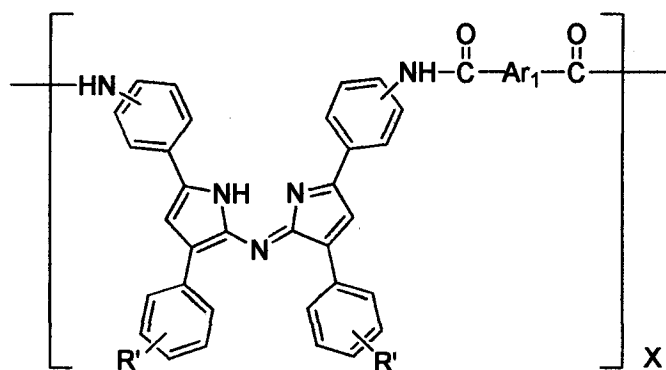
X representa un porcentaje molar entre 0.01 y 100, e Y

representa un porcentaje molar entre 0 y 100 con la condición de que $X + Y = 100$.

Para los fines de la invención, el término unidad repetitiva, o unidades repetitivas, se refiere a los agrupamientos químicos que se repiten a lo largo de la cadena polimérica, provenientes cada uno de un monómero diamina y un monómero diácido o dicloruro de ácido, de forma que unidos químicamente unos a otros dan lugar a la propia cadena.

En la presente invención, la poliamida aromática tal como se ha definido anteriormente puede ser un homopolímero cuando $X = 100\%$ o un copolímero cuando $X < 100\%$.

En una realización particular, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones descritas anterior o posteriormente, la poliamida aromática tal como se ha definido anteriormente es un homopolímero, y comprende la unidad repetitiva de fórmula (V)



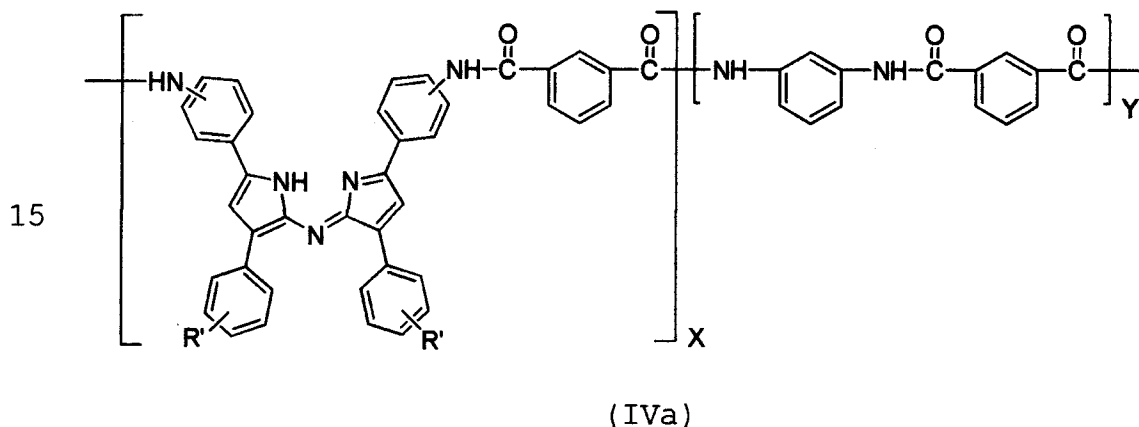
(V)

donde R' y Ar_1 , tienen los significados definidos anteriormente y X representa 100% .

En una realización preferida, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones descritas anterior o posteriormente, la poliamida aromática tal como se ha definido

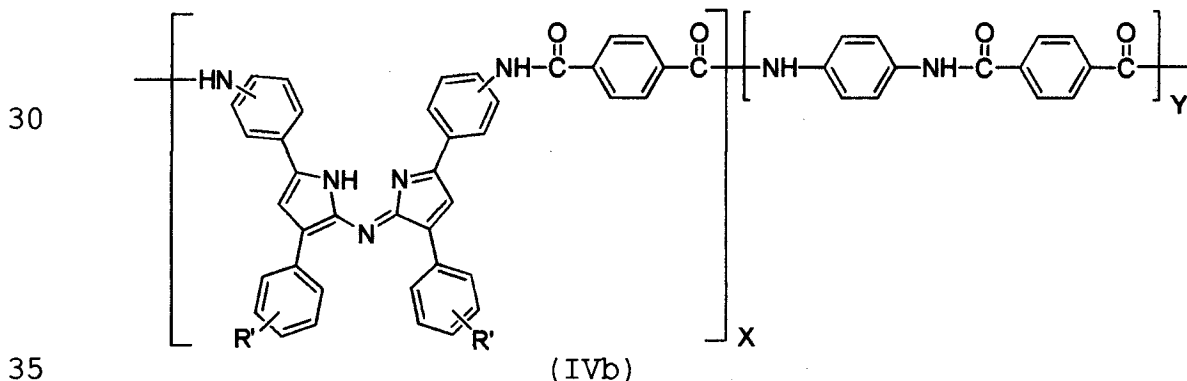
anteriormente es un copolímero, y comprende la unidad repetitiva de fórmula (IV) tal como se ha definido anteriormente donde $X < 100 \%$. Más preferiblemente, X representa un porcentaje molar entre 0.1 y 10.

5 En otra realización particular, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones descritas anterior o posteriormente, Ar_1 y Ar_2 son anillos fenileno *meta* orientados, es decir, la poliamida aromática de la invención comprende la unidad repetitiva de fórmula (IVa)



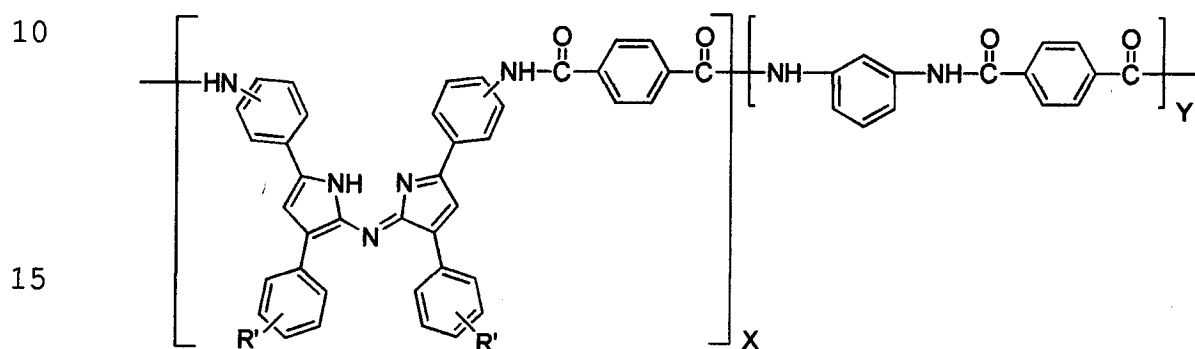
20 donde R' , X e Y tienen los significados definidos anteriormente.

En otra realización particular, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones descritas anterior o posteriormente, Ar_1 y Ar_2 son anillos fenileno *para* orientados, es decir, la poliamida aromática de la invención comprende la unidad repetitiva de fórmula (IVb)



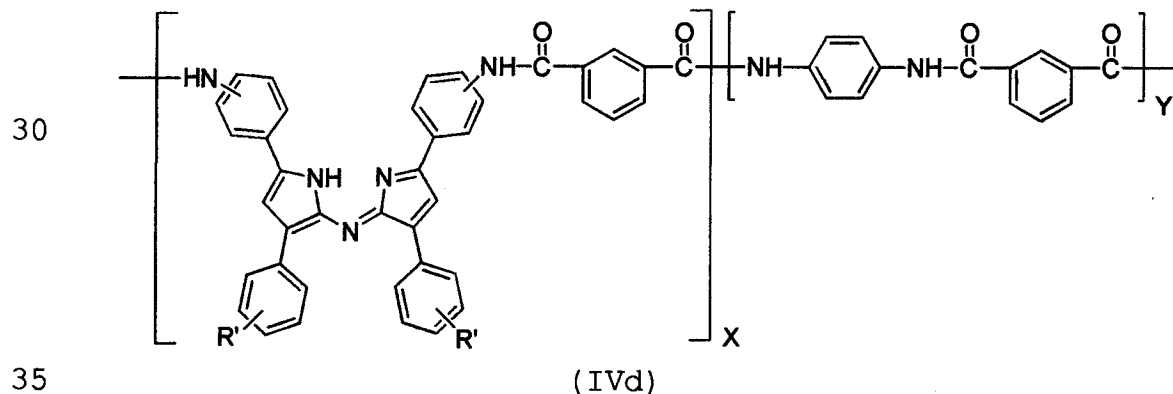
donde R' , X e Y tienen los significados definidos anteriormente.

En otra realización particular, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones descritas anterior o posteriormente, Ar_1 es un anillo de fenileno *para* orientado y Ar_2 es un anillo de fenileno *meta* orientado, es decir, la poliamida aromática de la invención comprende la unidad repetitiva de fórmula (IVc)



donde R' , X e Y tienen los significados definidos anteriormente.

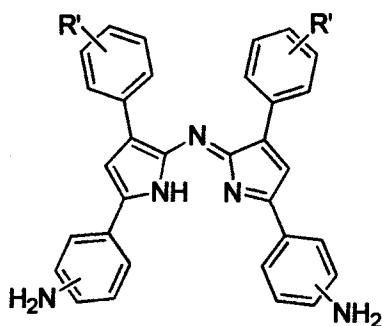
En otra realización particular, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones descritas anterior o posteriormente, Ar_1 es un anillo de fenileno *meta* orientado y Ar_2 es un anillo de fenileno *para* orientado, es decir, la poliamida aromática de la invención comprende la unidad repetitiva de fórmula (IVd)



donde R' , X e Y tienen los significados definidos anteriormente.

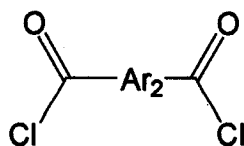
También forma parte de la invención un procedimiento para la preparación de una poliamida aromática que comprende la unidad repetitiva de fórmula (IV) tal como se ha definido anteriormente, donde dicho procedimiento comprende:

a) cuando en la unidad repetitiva de fórmula (IV) X es 100 %, una única etapa de polimerización de un monómero de fórmula (I)



(I)

donde cada R' se selecciona independientemente del grupo que consiste en (C_1-C_6) alquiloxi, (C_6-C_{12}) ariloxi, $di(C_1-C_6)$ alquilamino, nitro, ciano, cloro y bromo, y un dicloruro de ácido de fórmula (VII)

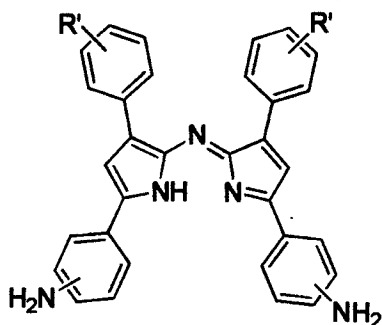


(VII)

donde Ar_2 es tal como se ha definido anteriormente; o alternativamente

b) cuando en la unidad repetitiva de fórmula (IV) X es < 100 %, una única etapa de polimerización de un monómero de fórmula (I)

5



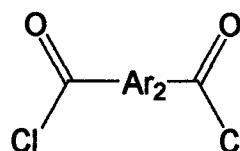
(I)

donde cada R' se selecciona independientemente
 10 del grupo que consiste en (C₁-C₆)alquiloxi,
 (C₆-C₁₂)ariloxi, di(C₁-C₆)alquilamino, nitro, ciano, cloro
 y bromo, una diamina de fórmula (VIII) y un dicloruro de
 ácido de fórmula (VII),

15



(VIII)



(VII)

donde Ar₁ y Ar₂ son tal como se ha definido anteriormente.

El anterior procedimiento de preparación de la
 20 poliamida se puede llevar a cabo en un disolvente
 adecuado, tal como un disolvente aprótico polar, como
 por ejemplo *N,N*-dimetilacetamida, *N*-metilpirrolidona, o
N,N-dimetilformamida, a una temperatura desde -10°C a
 80°C y durante un período de tiempo adecuado, por
 25 ejemplo un tiempo comprendido desde 15 minutos hasta 4
 horas. Cuando en la unidad repetitiva de fórmula (IV) X
 es < 100 %, la reacción se lleva a cabo preferiblemente
 en presencia de sales como por ejemplo cloruro de litio
 o cloruro cálcico, preferiblemente en unas proporciones
 30 inferiores al 8 % en peso en relación con el disolvente.

Los compuestos de formula (VII) son las
 siguientes cloruros de ácido: dicloruro de isoftaloílo,
 dicloruro de terftaloílo, dicloruro de [1,1'-biphenil]-
 4,4'-dicarbonilo, dicloruro de 5-nitroisoftaloílo,

dicloruro de 5-cloroisoftaloílo. En una realización preferida, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones descritas anterior o posteriormente, el compuesto de fórmula (VII) es
5 dicloruro de isoftaloílo o dicloruro de terftaloílo.

Los compuestos de fórmula (VIII) incluyen las siguientes aminas: *m*-fenilendiamina, *p*-fenilendiamina, 4,4'-diaminodifenil sulfona, 3,3'-diaminodifenil sulfona, 4,4'-(hexatrifluoroisopropiliden)dianilina,
10 4,4'4,4'-diaminobenzofenona, 4,4'-diaminodifenil éter, 3,4'-diaminodipfeniléter, 4,4'-diaminodifenilmetano, 3,4'-diaminodifenilmetano. En una realización preferida, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones descritas anterior
15 o posteriormente, el compuesto de fórmula (VIII) es *m*-fenilendiamina o *p*-fenilendiamina.

En una realización particular, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones descritas anterior o posteriormente, la
20 polimerización se lleva a cabo a una temperatura de polimerización de 0°C durante media hora seguida de 20°C durante 3.5 horas.

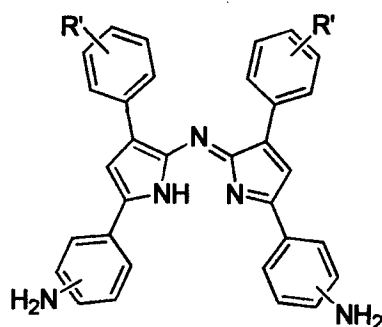
En otra realización particular, opcionalmente en combinación con una o más características de las
25 realizaciones descritas anterior o posteriormente, el compuesto de fórmula (VIII) es *m*-fenilendiamina, el compuesto de fórmula (VII) es dicloruro de isoftaloílo y el disolvente es *N,N*-dimetilacetamida.

En otra realización particular, opcionalmente en
30 combinación con una o más características de las realizaciones descritas anterior o posteriormente, el compuesto de fórmula (VIII) es *p*-fenilendiamina, el compuesto de fórmula (VII) es dicloruro de terftaloílo y el disolvente es *N*-metilpirrolidona con un 8 % en peso
35 en relación con el disolvente a partes iguales de

cloruro cálcico y cloruro de litio.

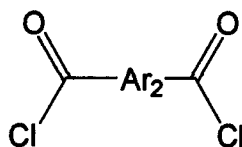
También forma parte de la invención una poliamida aromática que comprende la unidad repetitiva de fórmula (IV) tal como se ha definido anteriormente
 5 obtenible mediante un procedimiento que comprende:

a) cuando en la unidad repetitiva de fórmula (IV) X es 100 %, una única etapa de polimerización de un monómero de fórmula (I)



(I)

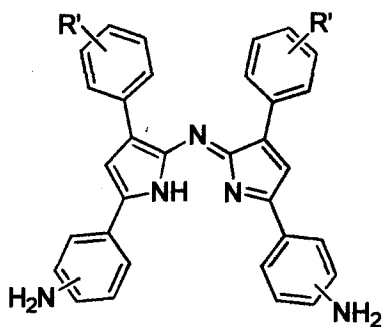
donde cada R' se selecciona independientemente del grupo que consiste en (C₁-C₆)alquiloxi, (C₆-C₁₂)ariloxi, di(C₁-C₆)alquilamino, nitro, ciano, cloro y
 20 bromo, y un dicloruro de ácido de fórmula (VII)



(VII)

donde Ar₂ es tal como se ha definido anteriormente; o
 25 alternativamente

b) cuando en la unidad repetitiva de fórmula (IV) X es < 100 %, una única etapa de polimerización
 30 de un monómero de fórmula (I)

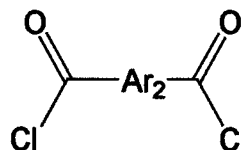


(I)

donde cada R' se selecciona independientemente del grupo que consiste en (C₁-C₆)alquiloxi, (C₆-C₁₂)ariloxi, di(C₁-C₆)alquilamino, nitro, ciano, cloro y bromo, una diamina de fórmula (VIII) y un dicloruro de ácido de fórmula (VII),



(VIII)



(VII)

donde Ar₁ y Ar₂ son tal como se ha definido anteriormente.

La expresión poliamida aromática que comprende la unidad repetitiva de fórmula (IV) "obtenible" mediante el procedimiento descrito previamente se utiliza aquí para definir la poliamida por su procedimiento de preparación. Para los fines de la invención las expresiones "obtenible", "obtenido" y expresiones equivalentes se utilizan indistintamente, y, en cualquier caso, la expresión "obtenible" abarca la expresión "obtenido".

En una realización particular, las poliamidas que comprende la unidad repetitiva de fórmula (III) o fórmula (IV) están en forma de películas, fibras o recubrimientos y se caracterizan por una combinación

ideal de propiedades mecánicas y térmicas. Esto los convierte en materiales especialmente ventajosos para su utilización en la preparación de tejidos de protección personal anti corte y frente al fuego, así como en la
5 obtención de recubrimientos y papel para aplicaciones especiales.

Así, también forma parte de la invención el uso de las poliamidas aromáticas tal como se han definido anteriormente en forma de fibra, para la elaboración de
10 prendas de seguridad y protección de color azul; la elaboración de papel de aramida y la elaboración de materiales compuestos.

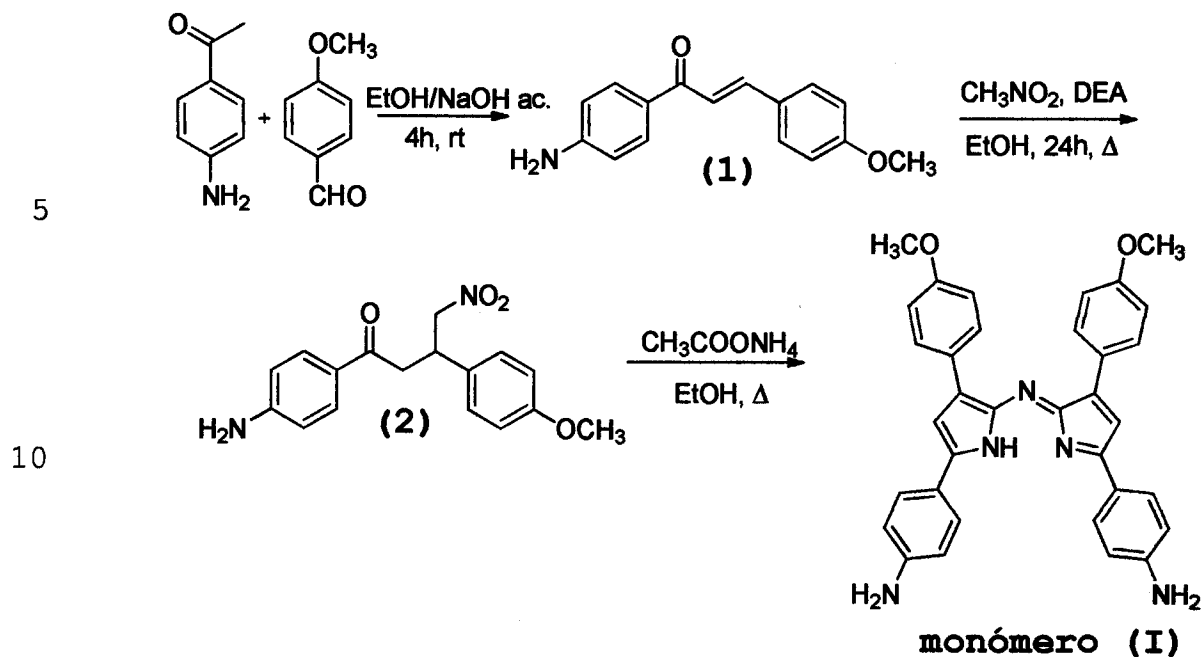
También forma parte de la invención el uso de las poliamidas aromáticas tal como se han definido
15 anteriormente en forma de película, para la elaboración de películas como membranas densas para separación de gases.

También forma parte de la invención el uso de las poliamidas aromáticas tal como se han definido
20 anteriormente en forma de recubrimiento, para la elaboración de recubrimientos de protección frente al calor y el fuego de otros materiales elaborados.

En el Esquema 1 se ilustra un ejemplo ilustrativo y no limitativo de un procedimiento para la
25 obtención del monómero I.

30

35

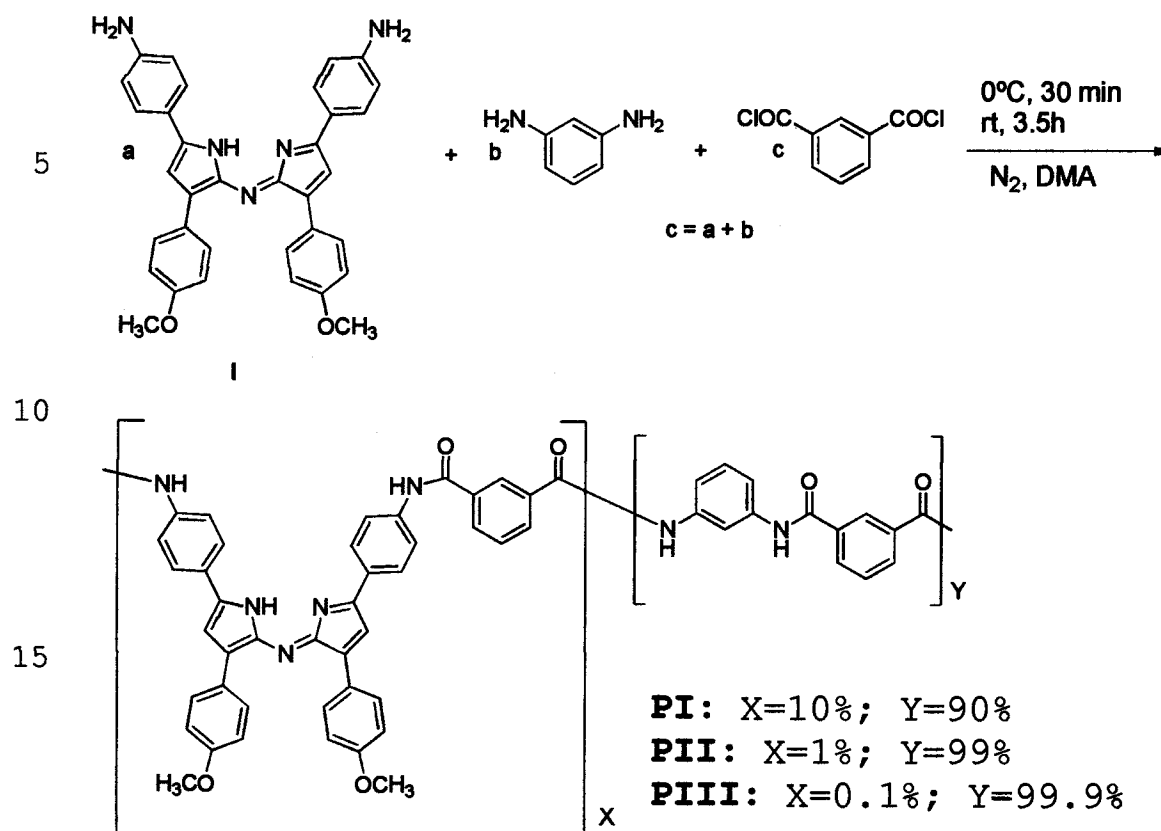


Esquema 1

En una realización particular, la síntesis del polímero se lleva a cabo siguiendo el procedimiento indicado en el Esquema 2, en el que se ilustra como ejemplo no limitante la preparación de tres polímeros empleando como diamina y dicloruro de ácido comerciales los monómeros *m*-orientados donde la proporción de monómero cromóforo a dicloruro de isoftaloílo es 10, 1 y 0,1 %. La relación molar entre los monómeros se indica por las letras a, b y c en el Esquema 2.

20

25



Esquema 2

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Además, la palabra "comprende" incluye el caso "consiste en". Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. A continuación la invención se describe en base a ejemplos de realización. Los ejemplos son ilustrativos de la invención y en ningún caso limitativos de la misma. Además, la presente invención cubre todas las posibles combinaciones de realizaciones particulares y preferidas aquí indicadas.

Ejemplos**Ejemplo 1. Síntesis de monómero cromóforo**

5

Este ejemplo ilustra la preparación y caracterización del monómero de (Z)-5-(4-aminofenil)-N-(5-(4-aminofenil)-3-(4-metoxifenil)-2H-pirrol-2-iliden)-3-(4-metoxifenil)-1H-pirrol-2-amina (**I**).

10

Síntesis de (E)-1-(4-aminofenil)-3-(4-metoxifenil)prop-2-en-1-ona (1)

Una mezcla agitada de 0,5 g (37 mmol) de p-aminoacetofenona, 140 mL de etanol y 240 mL de NaOH acuoso 4M se enfrió a 0°C. Se añadió a la mezcla 5,05 g (37 mmol) de p-anisaldehído y se agitó a temperatura ambiente durante 4 h. El matraz se guardó a 4°C durante 12 h y después se filtró. El compuesto se disolvió en 300 mL de metanol a ebullición. La disolución se filtró en caliente y el disolvente se eliminó en el rotavapor para obtener el compuesto (**1**) con un rendimiento del 51.

Síntesis de la 1-(4-aminofenil)-3-(4-metoxifenil)-4-nitrobutan-1-ona (2)

Se mezclaron en un tubo de presión 1g (3,95 mmol) de compuesto (**1**) y 2,041 mL (19,73 mmol) de dietilamina junto con 10 mL de etanol. Entonces se añadió a la mezcla 2,14 mL (39,5 mmol) de nitrometano. La disolución se calentó a reflujo durante 24 h. El disolvente se evaporó a vacío y se añadieron 20 mL de dietil éter al aceite marrón formado. Se obtuvo el producto como un sólido amarillo pálido, que se filtró y se secó al aire con un rendimiento del 60 %.

Síntesis de la (Z)-5-(4-aminofenil)-N-(5-(4-aminofenil)-3-(4-metoxifenil)-2H-pirrol-2-iliden)-3-(4-metoxifenil)-1H-pirrol-2-amina (Ia)

5

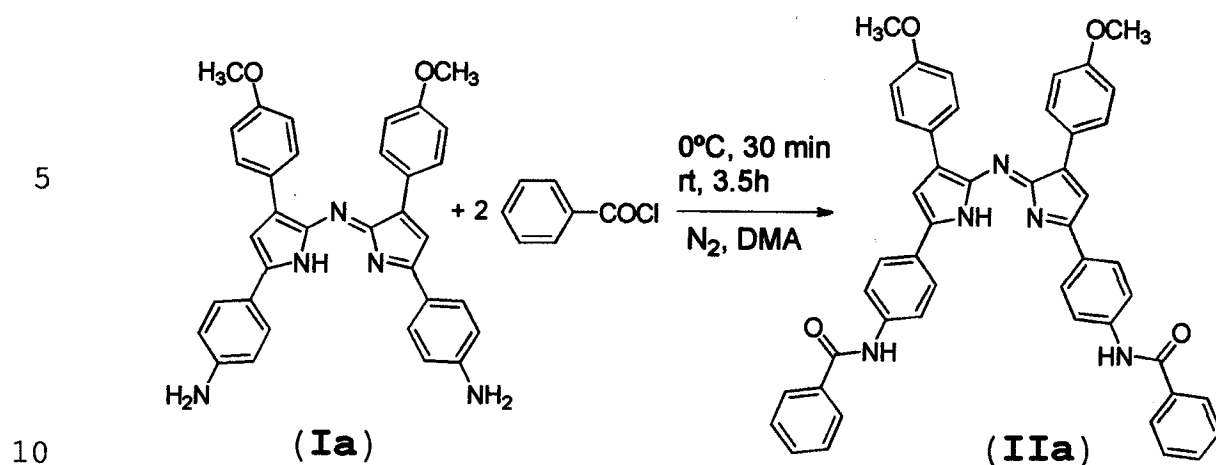
Se calentó a reflujo durante 24 horas en un tubo de presión 1 gramo de compuesto (**2**) (3,18 mmol), acetato de amonio (8,309 g, 107,7 mmol) y 10 mL de etanol. El disolvente de la reacción se evaporó a vacío, y se
10 añadió al producto crudo 50 mL de agua destilada. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 10 minutos, y se obtuvo el producto como sólido azul-verdoso que se filtró y secó al aire con un rendimiento del 80 % (caracterización: Ver Fig. 1).

15

Ejemplo 2: Preparación del modelo (IIa)

La síntesis del modelo (**IIa**) se llevó a cabo según se muestra en el Esquema 3. Se preparó una disolución de cloruro de benzoílo (0,80 mmol, 0,112 g)
20 en 0,6 mL de DMA a 0°C (baño de hielo). Sobre ella se añadieron en tres fracciones 0,33 mmol (0,180 g) de la diamina (**Ia**) bajo atmósfera de nitrógeno, una agitación vigorosa y manteniendo la refrigeración. Después de 30 minutos se retiró la refrigeración y se dejó que la
25 reacción progresara a temperatura ambiente durante 3,5 horas más. La disolución final se vertió despacio sobre agua destilada, formándose un sólido azul oscuro que se filtró y se lavó concienzudamente con agua. El rendimiento del modelo fue del 83 % (caracterización:
30 Ver Fig. 2).

35



Esquema 3

Ejemplo 3: Preparación de las poliamidas aromáticas

Mediante en disolución a baja temperatura se prepararon los polímeros con diversa proporción de comonómeros, incluyendo siempre al cromóforo (Ia), tal como se muestra ilustrativamente en el Esquema 2. Como ejemplo no limitante se ilustra la preparación y propiedades de tres poliamidas con proporciones del 10, 1 y 0.1 % del monómero cromóforo (Ia).

Procedimiento genérico de síntesis

Un matraz de tres bocas con entrada de nitrógeno y agitación mecánica se cargó con 4,26 mL de *N,N*-dimetilacetamida bajo una manta de nitrógeno y a temperatura ambiente. Se añadieron a g de (Ia) e b g de *m*-fenilendiamina (los valores de a e b se muestran en la Tabla 1). La mezcla se agitó a temperatura ambiente hasta que se obtuvo una disolución. A continuación el sistema se enfrió a 0°C, y se añadieron en tres porciones Z g de cloruro de isoftaloílo (los valores de c se muestran en la Tabla 1). Se mantuvo la refrigeración durante 30 minutos, dejando a continuación que la reacción progresara a temperatura ambiente

durante 3.5 horas más. La disolución final se vertió
 despacio en agua destilada, formándose unas fibras
 azules. El polímero hinchado se filtró y lavó
 repetidamente con agua y acetona. El rendimiento fue
 5 cuantitativo. La Tabla 1 muestra la proporción de
 comonómeros y las Tablas 2 a 4 la solubilidad,
 viscosidad y absorción de agua, y propiedades térmicas
 de los polímeros. Caracterización (ver Fig. 3).
 Apariencia de los polímero sintetizados (ver Fig. 4).

10

Tabla 1. Composición de los polímeros

Polímero	a		b		c	
	G	mmol	g	mmol	g	Mmol
PI	0,230	0,426	0,415	3,834	0,865	4,260
PII	0,026	0,049	0,528	4,897	1,005	4,947
PIII	0,013	0,025	2,714	25,10	5,103	25,13

Tabla 2. Solubilidad de los polímeros.

Polímero	Disolvente ^s		
	DMSO, DMA	DMF, NMP	THF
PI	++	++	-
PII	++	++	-
PIII	++	+	-
Modelo	++	++	++

^sConcentración del polímero = 10 mg en 1 mL de
 disolvente. Disolvente: dimetilsulfóxido (DMSO), *N,N*-
 dimetilacetamida (DMA), *N,N*-dimetilformamida (DMF), *N*-
 metilpirrolidona (NMP), tetrahidrofurano (THF).
 Solubilidad: ++ = soluble a temperatura ambiente; +
 soluble en caliente; - = insoluble.

Los resultados de solubilidad de los polímeros
 de la invención muestran que los materiales se pueden
 15 transformar en fibras desde disolución. La solubilidad
 es incluso comparable a la del modelo en disolventes
 apróticos polares como DMSO, DMA, DMF y NMP.

Tabla 3. Viscosidades inherentes de los polímeros.

Polímero	η_{inh} (dL/g) [§]	η_{inh} (dL/g) [#]	Absorción de agua (%) [¶]
	Ácido sulfúrico	NMP	
PI	0,76	0,48	7,39
PII	1,15	0,47	7,31
PIII	1,03	0,53	6,79

[§] En ácido sulfúrico del 96 %, 0,5 g/dL, temperatura = 25

°C. [#] En *N*-metilpirrolidona, 0,5 g/dL temperatura = 25

°C. [¶] Humedad relativa = 65 %.

Tabla 4. Comportamiento térmico de los polímeros. Se incluyen los datos de la aramida comercializada poli(*m*-fenilen isoftalamida), MPDI, como referencia.

Polímero	Atmósfera: N ₂			Atmósfera: O ₂		
	T ₅ [§]	T ₁₀ [#]	Residuo [¶]	T ₅ [§]	T ₁₀ [#]	LOI [*]
	(°C)	(°C)	(%)	(°C)	(°C)	
PI	416	448	58	427	462	40,7
PII	444	463	56	451	482	39,9
PIII	449	472	60	451	480	41,5
MPDI	432	452	50	419	445	37,5

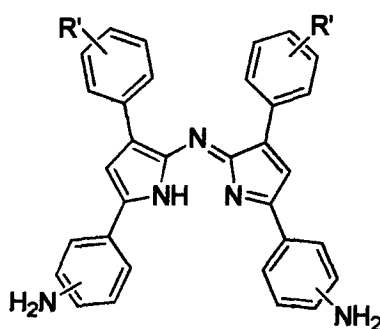
[§] 5% Pérdida de peso. [#] 10% Pérdida de peso. [¶] A 800°C. ^{*}

Índice límite de oxígeno calculado mediante la ecuación
LOI = 17.5 + 0.4 CR, donde CR es el residuo a 800°C en
atmósfera de nitrógeno.

Los resultados muestran que los copolímeros de
la invención presentan mejores propiedades térmicas que
la poliamida comercial de referencia MPDI.

REIVINDICACIONES

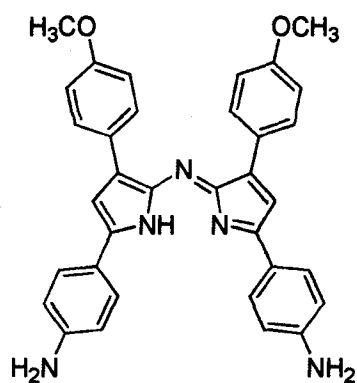
1. Monómero de fórmula (I)



(I)

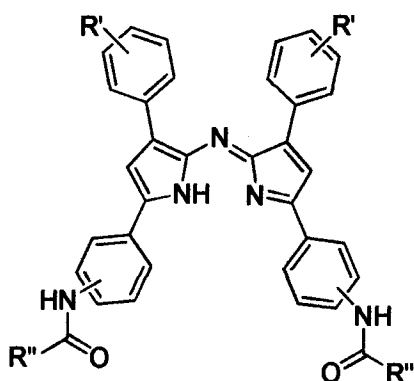
donde cada R' se selecciona independientemente del grupo que consiste en (C₁-C₆)alquiloxy, (C₆-C₁₂)ariloxy, di(C₁-C₆)alquilamino, nitro, ciano, cloro y bromo.

2. El monómero de fórmula (I) según la reivindicación 1, que es un monómero de fórmula (Ia).



(Ia)

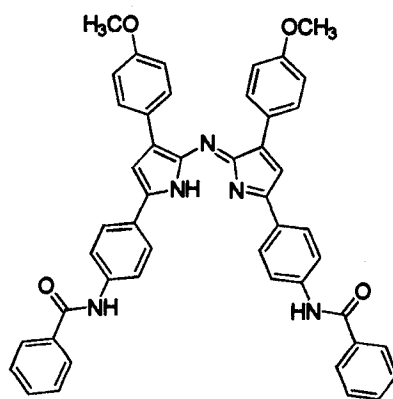
3. Compuesto de fórmula (II)



(II)

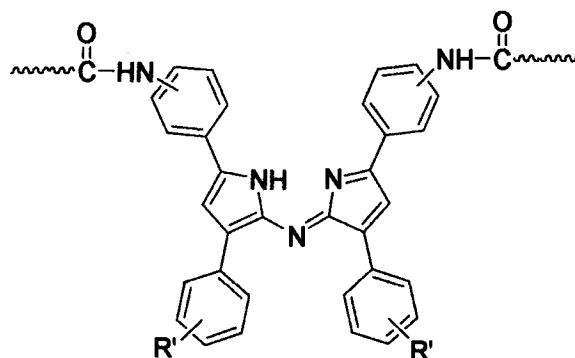
donde cada R' se selecciona independientemente del grupo que consiste en (C₁-C₆)alquiloxi, (C₆-C₁₂)ariloxi, di(C₁-C₆)alquilamino, nitro, ciano, cloro y bromo; y cada R'' es independientemente (C₁-C₃)alquilo o (C₆-C₁₂)arilo.

4. El compuesto de fórmula (II) según la reivindicación 3, que es un compuesto de fórmula (IIa).



(IIa)

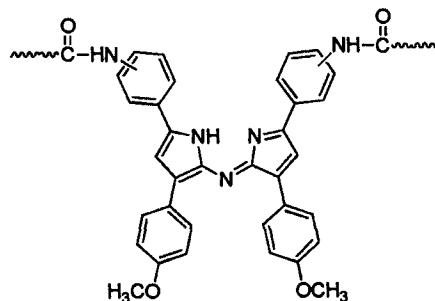
5. Poliamida aromática que comprende el fragmento de fórmula (III)



(III)

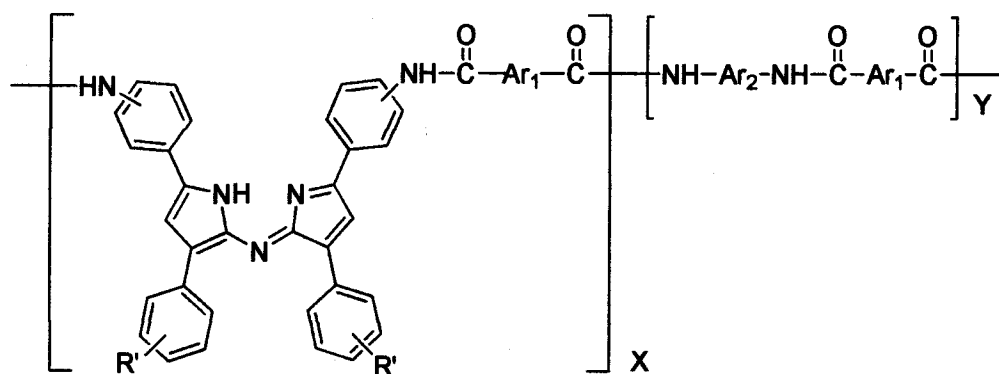
donde cada R' se selecciona independientemente del grupo que consiste en (C₁-C₆)alquiloxi, (C₆-C₁₂)ariloxi, di(C₁-C₆)alquilamino, nitro, ciano, cloro y bromo.

6. La poliamida aromática según la reivindicación 5, que comprende el fragmento de fórmula (IIIa).



(IIIa)

7.- Poliamida aromática según cualquiera de las reivindicaciones 5-6, que comprende la unidad repetitiva de fórmula (IV)

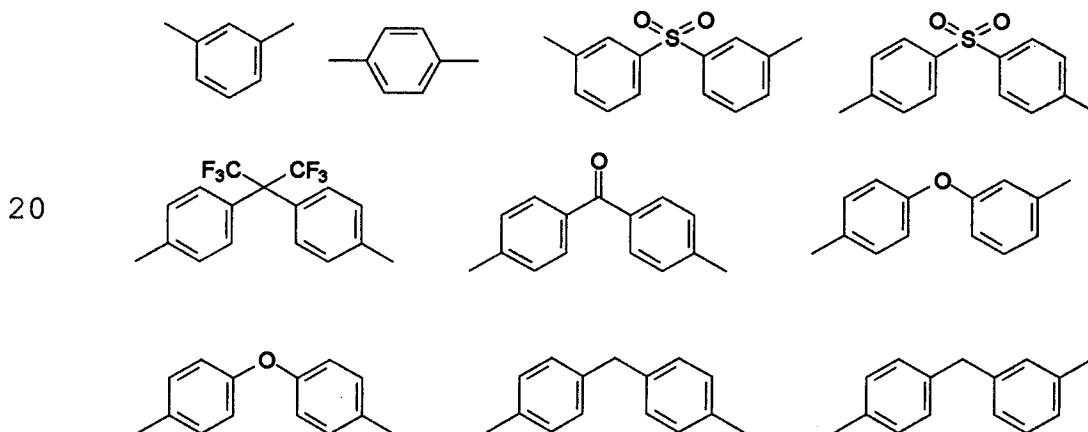


(IV)

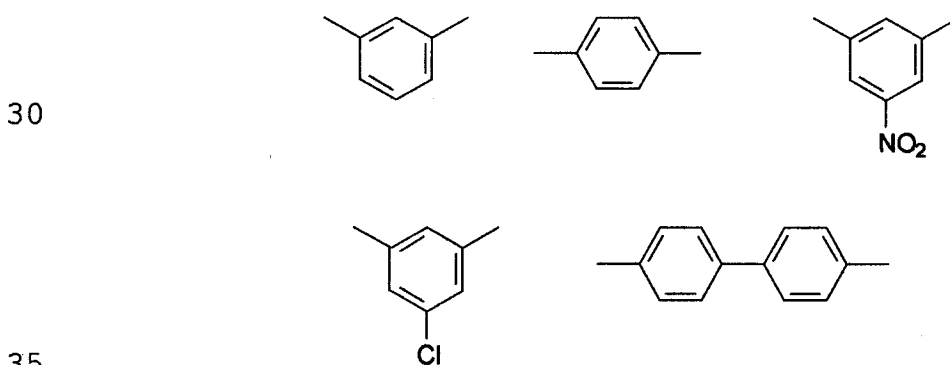
10

donde cada R' se selecciona independientemente del grupo que consiste en (C₁-C₆)alquiloxi, (C₆-C₁₂)ariloxi, di(C₁-C₆)alquilamino, nitro, ciano, cloro y bromo; Ar₁ representa un birradical seleccionado entre las

15 siguientes fórmulas:



Ar₂ representa un birradical seleccionado entre las siguientes fórmulas:



X representa un porcentaje molar entre 0.01 y 100, e Y representa un porcentaje molar entre 0 y 100 con la condición de que $X + Y = 100 \%$.

- 5 8. La poliamida aromática según cualquiera de las reivindicaciones 5-7, caracterizada porque está en forma de película.
9. La poliamida aromática según cualquiera de las reivindicaciones 5-7, caracterizada porque está en forma
- 10 de fibra.
- 10.- La poliamida aromática según cualquiera de las reivindicaciones 5-7, caracterizada porque está en forma de recubrimiento.
- 15 11.- Uso de la poliamida aromática tal como se ha definido en la reivindicación 9, para la elaboración de prendas de seguridad y protección de color azul.
- 12.- Uso de la poliamida aromática tal como se ha definido en la reivindicación 9, para la elaboración de
- 20 papel de aramida.
- 13.- Uso de la poliamida aromática tal como se ha definido en la reivindicación 9, para la elaboración de materiales compuestos.
- 14.- Uso de la poliamida aromática tal como se ha
- 25 definido en la según reivindicación 8, para la elaboración de películas como membranas densas para separación de gases.
- 15.- Uso de la poliamida aromática tal como se ha definido en la reivindicación 10, para la elaboración de
- 30 recubrimiento de protección frente al calor y el fuego de otros materiales elaborados.

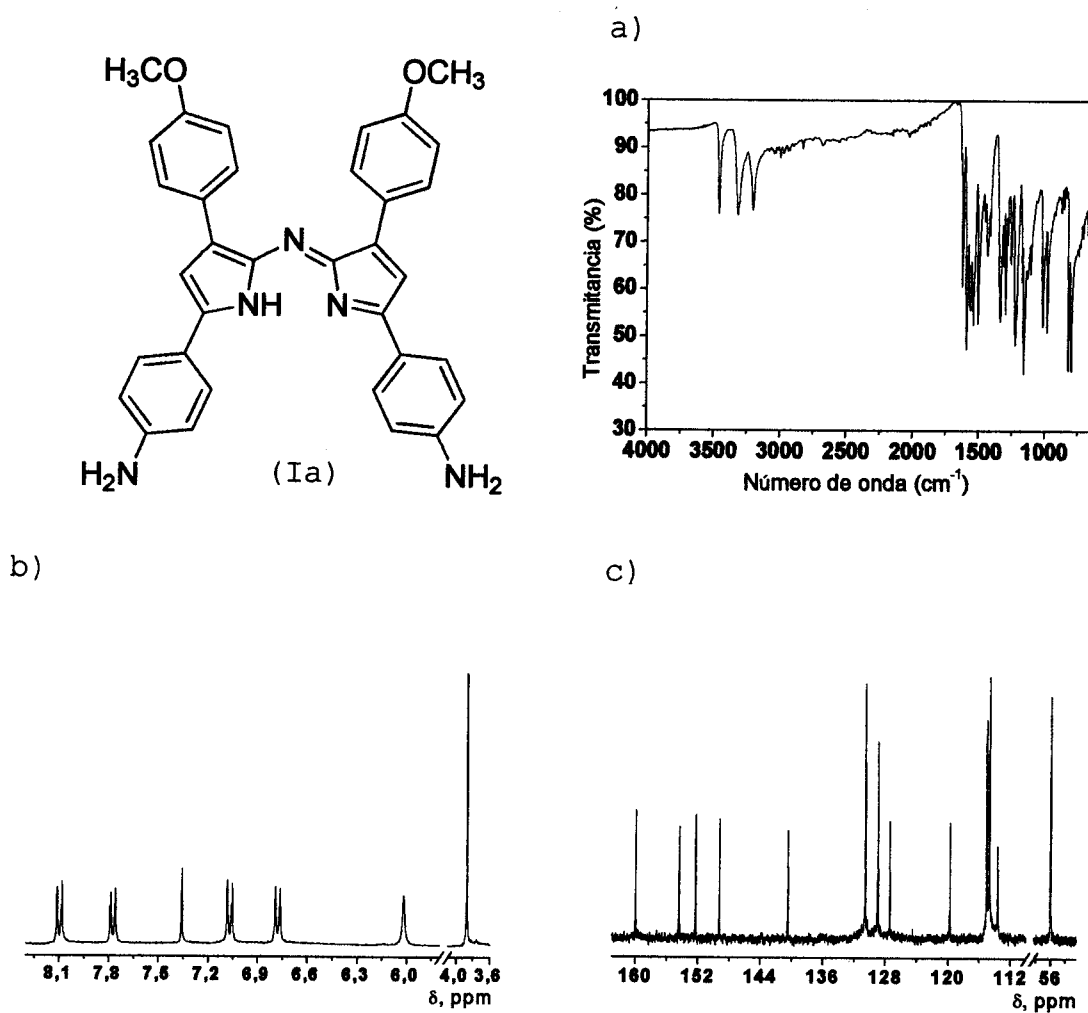


Figura 1

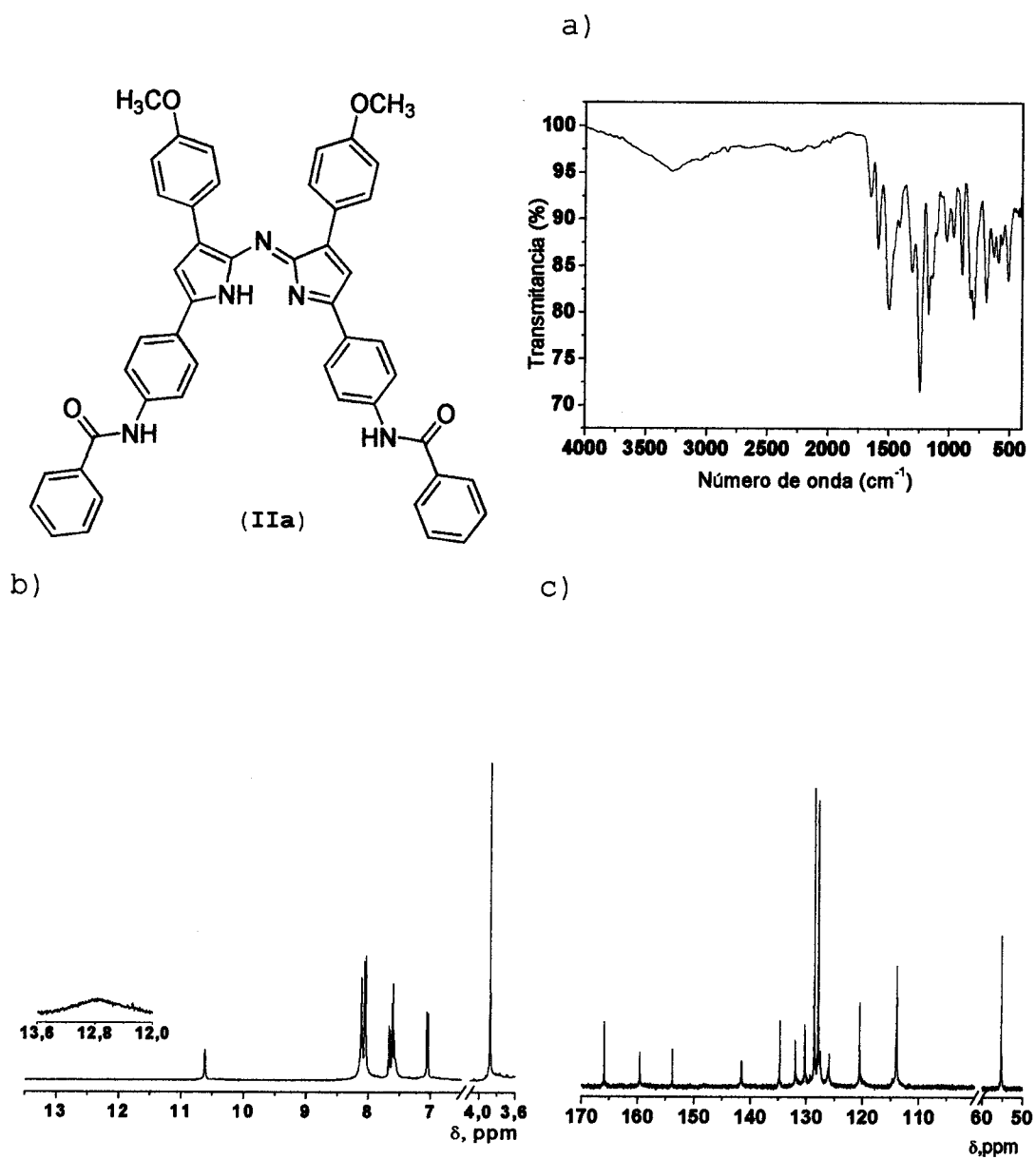


Figura 2

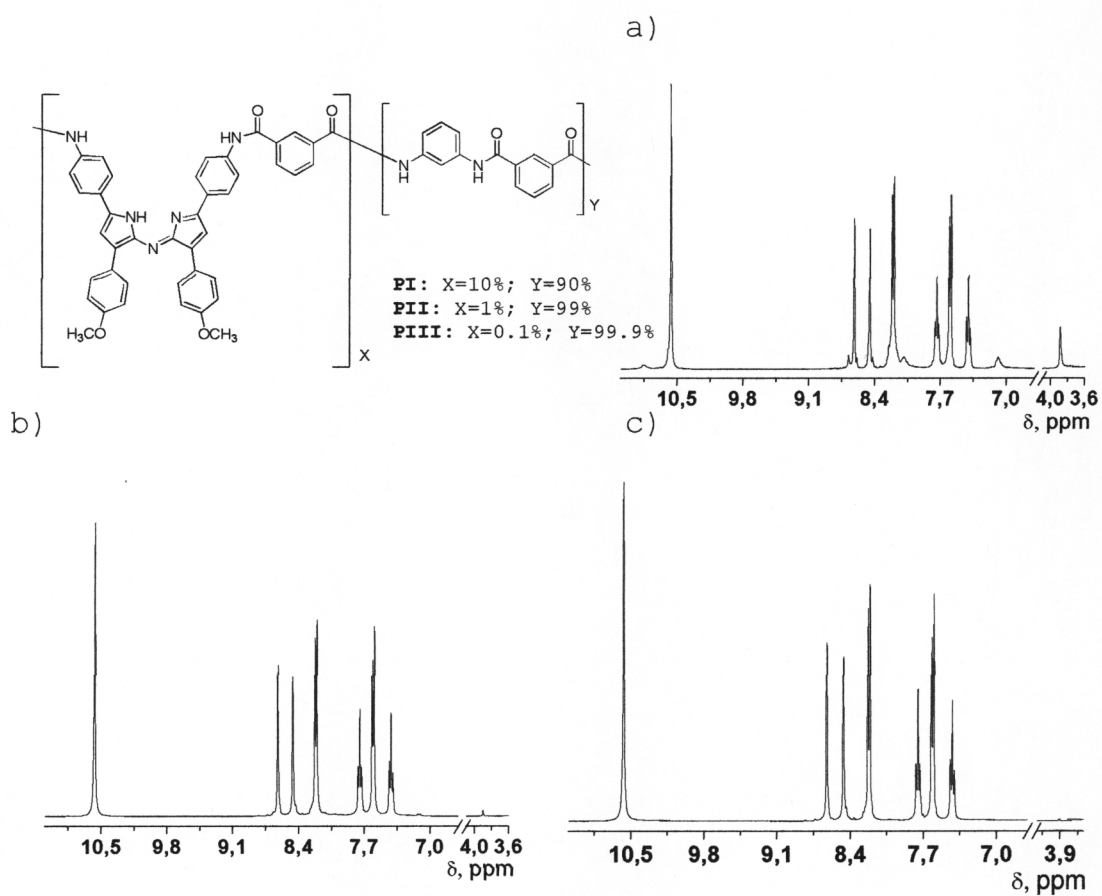


Figura 3

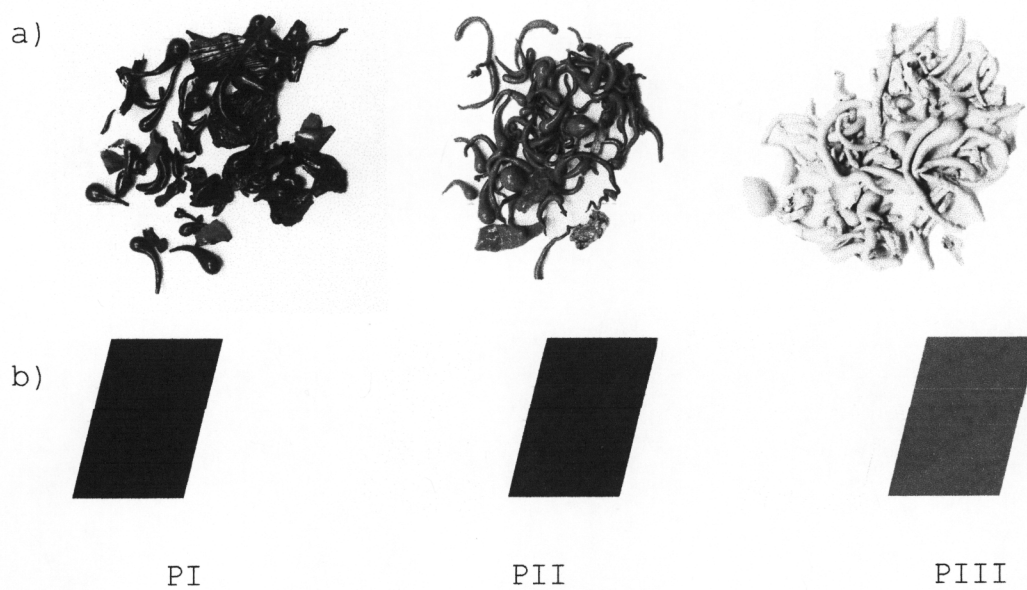


Figura 4



- ②① N.º solicitud: 201500153
②② Fecha de presentación de la solicitud: 27.02.2015
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	Base de datos Registry en STN (versión 8.5), Chemical Abstracts Service, compuesto con RN 1473371-88-8	1-4
A	M Trigo-Lopez et al, Macromolecular Chemistry and Physics 2013, vol 214, pp 2223-2231. "Crosslinked aromatic polyamides: a further step in high-performance materials", esquema 3, página 2226 columna derecha	5-15
A	JP 2003026798 A (TEIJIN) 29-01-2003, resumen en inglés en ESPACENET (European Patent Office)	5-15

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
27.10.2015

Examinador
M. Fernández Fernández

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07D207/44 (2006.01)**C08G69/26** (2006.01)**C09B62/343** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07D, C08G, C09B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, CAS, REGISTRY

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 27.10.2015

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-15	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-15	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	Base de datos Registry en STN (versión 8.5), Chemical Abstracts Service, compuesto con RN 1473371-88-8	14.11.2013
D02	M Trigo-Lopez et al, Macromolecular Chemistry and Physics 2013, vol 214, pp 2223-2231. "Crosslinked aromatic polyamides: a further step in high-performance materials", esquema 3, página 2226 columna derecha	2013
D03	JP 2003026798 A (TEIJIN)	29.01.2003

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La solicitud se refiere a los compuestos de fórmulas (I), (Ia), (II) y (IIa) de las reivindicaciones 1-4, las reivindicaciones 5 y 6 se refieren a las poliamidas que comprenden el fragmento de fórmula (III) y (IIIa) y la reivindicación 7 a la poliamida que comprende la unidad repetitiva de fórmula (IV). Las reivindicaciones 8-10 a la poliamida de las reivindicaciones 5-7 en forma de película, fibra o recubrimiento. Finalmente, las reivindicaciones 11-15 reivindican el uso de la poliamida aromática anterior para la elaboración de prendas de seguridad y protección de color azul y materiales compuestos.

El documento D1 divulga el compuesto más próximo del estado de la técnica a los compuestos de las reivindicaciones 1-4 de la solicitud, éstos no se han encontrado divulgados con anterioridad, luego se consideran nuevos.

El documento D2 (ver esquema 3 y página 2226) divulga copoliamidas aromáticas obtenidas por entrecruzamiento para la fabricación de fibras textiles resistentes, la estructura de estas poliamidas es diferente de las descritas en la solicitud ya que se obtienen a partir de los nuevos monómeros de las reivindicaciones 1-4.

El documento D3 (resumen en inglés) divulga un procedimiento para obtener poliamidas aromáticas que pueden teñirse fácilmente con un colorante.

En el estado de la técnica no se han encontrado las poliamidas de la solicitud por lo que se consideran nuevas, además se consideran inventivas pues un técnico en la materia no tendría argumentos, en base a lo divulgado en los documentos citados, para deducir que los monómeros de las reivindicaciones 1-4 de la solicitud puedan dar lugar a polímeros con propiedades industrialmente interesantes, necesitaría disponer de datos experimentales para conocer su comportamiento y posible utilidad.

En consecuencia se considera que las reivindicaciones 1-15 de la solicitud cumplen los requisitos de novedad y actividad inventiva según lo dispuesto en los Art. 6.1 y 8.1 de la Ley de Patentes 11/1986.