

23 ENE.



PATENTE DE INVENCION
=====

SC 950.
=====

201565

201565

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para modificar la solubilidad de polímeros"

=====

SOLICITANTES: SOCIÉTÉ RHODIACETA, residente en
21 Rue Jean Goujon, Paris, Francia.

=====

La presente invención tiene por objeto un procedimiento para modificar la solubilidad de polímeros a base de acrílo-nitrilo, que se caracteriza por el hecho de que dichos polímeros^{se} someten en estado finamente dividido, y antes de darles forma, a un tratamiento de por lo menos 30 minutos de duración, en una solución acuosa de aldehído fórmico.

5. Ya se sabe que se pueden mejorar las calidades de filamentos, hilos, películas, crines, productos moldados y cualesquiera artículos similares de polímeros a base de

10.

201565

- 2 -

23 ENE



acrilonitrilo, tratando dichos polímeros en solución o después de darles forma con aldehidos en presencia de un catalizador.

15. Sin embargo, la aplicación de un tratamiento análogo a los polímeros finamente divididos antes de darles forma, que la Sociedad solicitante sepa, no se había ideado hasta ahora, y se podía, además, lógicamente temer que tal tratamiento podría perjudicar al dar la forma ulterior al artículo.

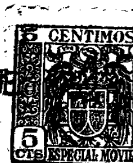
20. Ahora bien, se ha observado, lo que resulta ser especialmente sorprendente, que los tratamientos según el invento, **modifican** la solubilidad a temperatura ordinaria de los polímeros tratados, disminuyéndola netamente, pero sin cambiar de modo apreciable su solubilidad en caliente,

25. y por consiguiente, su aptitud para darles forma. Los polímeros modificados de este modo son de utilización especialmente fácil, porque es bien conocido que el malaxado de las mezclas de polímeros a base de acrilonitrilo y de disolventes debe comenzarse en condiciones en que los fenómenos de disolución intervengan lo menos

30. posible, produciéndose la puesta en solución solo ulteriormente, por calentamiento de la masa. Los polímeros modificados según la presente invención, se prestan, pues, mucho mejor a dicho procedimiento, siendo su malaxado

35. inicial menos sensible a las variaciones de la temperatura ambiente y a los calentamientos locales debidos a los esfuerzos de amasado y de frotamiento.

40. La importancia de la modificación sufrida por el polímero depende esencialmente de la duración del tratamiento y de la temperatura a que se ha efectuado este último,



201565

siendo la modificación tanto más profunda cuanto más elevada es la temperatura y más prolongado es el tratamiento. Estos dos factores pueden variar en límites bastante amplios, por ejemplo, entre 10 y 150° para la temperatura y entre media hora y 24 horas para la duración, sin que las cifras que se indican constituyan límites absolutos.

45. La concentración de la solución acuosa de alcohido fórmico puede variar, también, entre amplios límites, por ejemplo, entre 0,1 y 30%. Especialmente, se obtienen excelentes resultados con concentraciones de 0,4 a 4,0%.

50. El tratamiento según la presente invención puede ejecutarse en recipiente abierto o en recipiente cerrado, bajo presión, al aire o en un gas inerte. Puede ejecutarse de modo continuo o discontinuo.

55. Cuando se ha terminado la reacción, se separa el polímero por uno de los procedimientos conocidos. Se lava eventualmente en frío, o en caliente, con cualquier líquido deseado por ejemplo, agua, un alcohol alifático, una cetona, etc.. El lavado puede, desde luego efectuarse sucesivamente con dos o varios líquidos.

60. Los ejemplos siguientes, no limitativos, están destinados a ilustrar algunos modos de ejecución del invento. Las partes y porcentajes deben entenderse en peso.

65. EJEMPLO 1.

70. 10 partes de poliacrilonitrilo, de viscosidad específica 0,385, viscosidad específica medida a 20° y a 0,2% en la dimetiloformamida, y de las que 20 partes mezcladas a 20° en 80 partes de dimetiloformamida dan una jalea elástica, se introducen en un autoclave que contiene 120

23 ENE.



201565

partes de una solución acuosa a 20% de aldehído fórmico a 20°. Se vá poniendo la temperatura gradualmente a 120° y se mantiene dicha temperatura durante 3 horas. Se filtra después en caliente, se lava el polímero con agua dulce a 70° y se seca a 90°; no es soluble en la dimetiloformamida a 20°. Una dispersión de dicho polímero en el expresado disolvente calentado lentamente se hace bruscamente viscoso a unos 60° debido a la disolución del polímero.

80. EJEMPLO 2.

Una parte del poliacrilonitrilo que dá a temperatura ordinaria en la dimetiloformamida, una composición a 24% muy viscosa, se añade con agitación a 8 partes de agua a 60° conteniendo 0,4 parte de aldehído fórmico.

85. Se continúa manteniendo dicha temperatura durante 12 horas con agitación, después se enjuaga mecánicamente el polímero y se le lava con agua a 50° hasta que desaparece el exceso de aldehído fórmico. Se efectúa un último lavado con 3 partes de acetona y se seca el polímero a presión reducida a 30°. Se obtiene poliacrilonitrilo perfectamente blanco que dá a 24% en la dimetiloformamida, una suspensión poco viscosa a la temperatura ambiente y hasta a 40° que, sin embargo, a 80° presenta el aspecto de una excelente solución.

95. EJEMPLO 3.

Se tratan 22 partes del copolímero obtenido por polimerización de una mezcla de:

95% de acrilonitrilo, y de

5% de óxido vinílico y de dimetilamino-etilo,

100. en 110 partes de una solución acuosa a 30% de aldehído



201565

fórmico durante 1 hora a 120°.

105. Se filtra el co-polímero tratado de este modo, se le lava por filtrado con agua dulce hasta que ya no queda aldehído fórmico en las aguas de lavado, después se efectúa un último lavado con acetona y se seca durante 15 horas a 60°.

110. La totalidad del copolímero tratado de este modo, se dispersa después en una mezcla de 73 partes de dimetilofornamida y de 5 partes de ciclohexanona. Esta dispersión hecha con agitación es muy poco viscosa a la temperatura ambiente. Se calienta dicha dispersión a 80° y a dicha temperatura se transforma en una solución perfectamente límpida y homogénea.

115. El mismo copolímero, no tratado con aldehído fórmico como anteriormente se solubiliza a la temperatura ambiente en la mezcla dimetilofornamida/ciclohexanona y da una solución muy viscosa.

120. La invención no se limita a los modos de ejecución especialmente descritos en los ejemplos precedentes; por el contrario, comprende las variantes evidentes para cualquier persona perita en la materia.

125. Así, pues, por ejemplo, el líquido de tratamiento de los polímeros en lugar de ser neutro puede ser alcalino, o ácido, especialmente de pH comprendido entre 6 y 7. Se puede acidular con cualesquiera ácidos mineral u orgánico, o con compuestos ácidos o susceptibles de desdoblarse en caliente dando ácido.

130. También se puede añadir, ventajosamente, un agente humectante, al líquido de reacción. También se puede, si se desea introducir en el líquido de tratamiento del polímero,

201565

23 EN



- 6 -

201565

un agente de blanqueo. El clorito de sodio es especialmente ventajoso.

- Del mismo modo, el secado del polímero no es necesario que se efectúe como anteriormente se ha indicado.
135. Puede hacerse a cualquier temperatura, de preferencia inferior a 130°. Se puede secar al aire o bajo gas inerte, o bajo presión reducida, o también, en lugar de secar el polímero tratado, desplazar el líquido de lavado por otro líquido que se deje sobre el polímero en el momento de su mezclado con el disolvente destinado a disolverle, o
140. cualquier otro disolvente.

N O T A

- Descrita y detallada ampliamente la naturaleza del invento, así como su ejecución en la práctica, debe
145. hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de ligeras modificaciones de detalle sin que por ello se altere su esencialidad. También se hace constar que dicho invento corresponde a una solicitud de patente depositada en Francia, con fecha 19 de febrero
150. de 1951, nº P.V.605.056, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA MODIFICAR LA
155. SOLUBILIDAD DE POLIMEROS" ; caracterizándose por lo siguiente:

- 1º.= Procedimiento para modificar la solubilidad de polímeros , a base de acrilonitrilo, caracterizándose por el hecho de que los referidos polímeros se someten en estado
160. dividido y antes de darles formas de artículos tales como

201565

- 7 -

23 ENE



filamentos, hilos, películas, crines objetos moldados o análogos, a un tratamiento con una solución acuosa de aldehído fórmico.

165. 2º.= Procedimiento según la reivindicación 1ª caracterizándose porque se obtiene una modificación del polímero, tanto más profunda cuanto más elevada es la temperatura y el tratamiento más prolongado, pudiendo variar estos factores entre 10 y 150º para la temperatura y entre media hora y 24 horas para la duración del
170. tratamiento, variando la concentración de la solución de aldehído fórmico entre amplios límites, empleándose preferentemente concentraciones de 0,4 a 4,0%.

175. 3º.= Procedimiento según reivindicaciones precedentes, caracterizándose porque el tratamiento se efectúa en recipiente cerrado, bajo presión, bajo aire o gas inerte.

180. 4º.= Procedimiento para modificar la solubilidad de polímeros; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23 de enero de 1952.

SOCIÉTÉ RHODIACETA.

P.F. de J. GOMEZ ACEBO y MORET