



24 JUN 1937

268590

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA ESTABILIZACIÓN DE SOLUCIONES NITROGENADAS DE POLIMEROS, DE UN ELEVADO GRADO DE POLIMERIZACIÓN, EN ACIDOS FUERTES", a favor de la firma alemana PHRIKWERKE AKTIENGESELLSCHAFT, domiciliada en Hamburg, 36, Stephansplatz, No 10, - Alemania.

- MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la estabilización de soluciones nitrogenadas de polimeros, de un elevado grado de polimerización, en ácidos fuertes.

5. Es sabido que a bajas temperaturas, especialmente poco por encima de 0°, se pueden preparar soluciones de poliacrilnitrilo en ácido sulfúrico fuerte, de alrededor del 75%, con un contenido de poliacrilnitrilo de un 8% y superior. Trabajando con rapidez se consigue precipitar de nuevo el poliacrilnitrilo del ácido sulfúrico, de forma más o menos inalterada.
10. Ahora bien, se ha comprobado que el ácido sulfúrico, en condiciones normales, saponifica rápidamente los grupos cianógenos del poliacrilnitrilo en solución. Con ello se reduce fuertemente el valor del poliacrilnitrilo precipitado de la solución, al cabo de algún tiempo. Algo parecido ocurre también con las
15. soluciones de poliacrilnitrilo en otros ácidos, tales como,



268590

por ejemplo, el ácido clorhídrico y el ácido nítrico, si bien aquí la saponificación transcurre sustancialmente más despacio que en el ácido sulfúrico.

- La saponificación del polímero es tanto menor cuando más
5. baja se elige la temperatura durante la preparación de la solución y el precipitado del polímero. Ahora bien, en las circunstancias prácticas de la técnica no se puede trabajar a temperaturas demasiado bajas, puesto que, por un lado, el empleo de elevadas energías de frío resulta antieconómico mientras que, por
 10. otro lado, la viscosidad de las soluciones a bajas temperaturas aumenta tan considerablemente que su manejo y desaireación originan dificultades extraordinarias. Sin embargo, a temperaturas elevadas se reduce notablemente el plazo posible para el tratamiento de las soluciones a efectos de formar cuerpos de todas
 15. clases, tales como películas, láminas, cintas, hilos y fibras.
- Ahora se ha descubierto que se puede retardar ampliamente la saponificación de estos polímeros de elevado grado de polimerización, especialmente cuando se hallan disueltos en ácido sulfúrico, en relación al contenido en grupos cianógenos, agregando a la solución polímera en ácido sulfúrico fuerte, sustancias que reaccionen con el ácido con mayor rapidez que a la que tiene lugar la saponificación. Especialmente en las soluciones de poliacrilonitrilo se ha podido comprobar que se puede impedir el menoscabo del polímero disuelto mediante la adición de sustancias que reaccionen más rápidamente con el ácido que la rapidez a la que tiene lugar la saponificación.

- 20.
 - 25.
 - 30.
- Si se disuelve acrilamida o, alternativamente, poliacrilamida en ácido sulfúrico al 74% y a 50%, y si se determina el tiempo en que se saponifica la mitad de la amida disuelta, tiempo que después denominaremos tiempo medio, obtendremos una

268590^{24 JUL}



- duración de 514 horas. Se ha comprobado ahora que las sustancias activas, en el sentido del invento, que provocan un retardo de la saponificación del polímero en el ácido sulfúrico, y que en lo sucesivo denominaremos inhibidores, poseen a 50% en ácido sulfúrico al 74%, un tiempo medio inferior a 514 horas. Como inhibidores debe entenderse por consiguiente, todas las sustancias cuyo tiempo medio en las condiciones indicadas, sea inferior al tiempo medio de la acrilamida o de la poliacrilamida.
- 5.
10. Si se agregan estos compuestos a una solución de poliacrilnitrilo en ácido sulfúrico al 65 a 85% entonces, al parecer, tiene lugar una reacción competidora entre los grupos nitrilo del polímero y los inhibidores, más fácilmente vulnerables, siendo estos últimos atacados en primer término, mientras que se demora el proceso de saponificación del grupo cianógeno. Esto prosigue, a lo menos, hasta que el inhibidor ha sido consumido como punto de ataque principal del ácido sulfúrico, precipitando por consiguiente. Interesante a este respecto resulta la observación basada en las mediciones de la viscosidad de la solución de que, evidentemente, el ácido sulfúrico modifica o desdobra principalmente tan solo los grupos funcionales de los compuestos polímeros, mientras que la longitud de cadena del polímero apenas se modifica notablemente, a lo menos durante las primeras 24 horas. Al mismo tiempo es de llamar la atención sobre el conocido fenómeno de que las reacciones que discurren en las cadenas laterales no varían la viscosidad del polímero o de la solución del mismo.
- 15.
- 20.
- 25.
30. Como inhibidores deben considerarse, en primer término, los compuestos que por su parte contienen asimismo un grupo amida o nitrilo, tales como, por ejemplo, las amidas del ácido carbo-



3590 24

- xílico, entre ellas la formamida. No obstante y aparte de estos, pueden servir otros diversos compuestos como inhibidores, de los que mencionaremos los ésteres de los ácidos carboxílicos, tales como el éster del ácido acetyl acético, el éster etílico del ácido fórmico, los ácidos carboxílicos en sí, especialmente en forma de sus sales amónicas, tales como el formiato amónico, el acetato amónico y asimismo los hidruros de ácidos carboxílicos, las β -dicetonas, tales como la acetilacetona, el β - β' -dioxandietil sulfuro, acetilurea, n-butiltitanato o ácido o-fosfórico.
- 5.
10. En cualquier caso es condición para la aptitud de los compuestos como inhibidores el que su tiempo medio sea inferior al de la acrilamida o al de la poliacrilamida. Así, por ejemplo, no pueden considerarse inhibidores la urea o la benzamida, que prácticamente no son saponificadas por ácido carbónico al 74% y a 50°. Por el contrario, es un inhibidor la tricloroacetamida, ya que su tiempo medio asciende a 27,5 minutos, así como la n'-capronamida, con un tiempo medio de 270 horas.
- 15.
20. La acción de diversas sustancias de las indicadas se desprende de la Tabla siguiente. Para ello se midió la variación del contenido de nitrógeno de un poliacrilnitrilo disuelto en ácido sulfúrico al 74%, a una temperatura de 18°. La adición de inhibidor ascendió en cada caso a un 2,5% en relación a la cantidad de la solución.



2650

24

Adición.	7	% de nitrógeno al cabo de			
		0 horas	3 horas	6 horas	24 horas
Sin	-	23,84	21,93	20,66	16,29
5. 2,5% de acilacetona aprox. 4		23,42	22,64	21,33	17,62
2,5% de formamida	2,8	23,61	22,98	21,85	17,41
2,5% de acetamida	144	23,50	22,63	21,23	17,38
2,5% de n-capronamida	270	23,50	22,93	21,98	17,00
2,5% de uretano	33	23,44	22,56	21,53	17,16
10. 2,5% de cianacetamida	6	23,46	22,64	21,21	16,97

= tiempo medio en H₂SO₄ al 74% y a 50°, en horas.

15. La determinación del tiempo medio se realiza por medio de diversos medios o métodos, en sí conocidos, según el inhibidor empleado. Si se emplean amidas ácidas, por ejemplo formamida, entonces se utiliza la denominada reacción de la urotropina, mediante la cual se consigue determinar sales amónicas a la vez que los compuestos que la hervir en lejías alcalinas desprenden amoníaco. Se basa este método en que el amoníaco desprendido en la saponificación de la acrilamida o formamida en ácido sulfúrico concentrado y que se presenta en forma de sulfato amónico, es fijado como hexametenotetramina, mediante la adición de formaldehido y una vez cuidadosamente neutralizado el ácido sulfúrico, con lo que se produce el equivalente correspondiente de ácido, se puede titular con un indicador especial.
- 20.
- 25.

30. Para la determinación de la acilacetona, se emplea la reacción cromática de las dicetonas con sales férricas, conocida en la bibliografía y basada en la formación de quelatos; en este caso se determina durante la saponificación y por vía colorimétrica, la cantidad restante en cada caso del inhibidor dicetónico agregado

24 JUN 1941

263590



con anterioridad.

La cantidad de la adición de inhibidor a las soluciones del polimero depende de varias condiciones. Por lo pronto no debe, en lo posible, perjudicarse la solubilidad del polimero en el ácido sulfúrico. Tampoco debe, en lo posible, aumentarse la viscosidad de la solución. La formación de gases es indeseable en cualquier caso, pues los cuerpos precipitados a partir de las soluciones, tales como hilos, fibras y películas, presentan entonces las cavidades correspondientes. En el caso normal asciende la cantidad de la adición a 1 a 5%, aproximadamente, con relación a la solución preparada. Con una concentración más elevada del inhibidor se consigue, por lo general, una estabilización mejor que con concentraciones más bajas, tal como se desprende de lo que antecede. Ahora bien, casi siempre son cantidades de inhibidor superiores al 5%, incompatibles con la solución polimera.

El efecto de los inhibidores sobre el comportamiento de las soluciones de poliacrilnitrilo al 10% en ácido sulfúrico al 74%, a diversas temperaturas, se desprende de los Ejemplos siguientes:

Ejemplo 12.- 20 g. de poliacrilnitrilo (un polimerizado mixto consistente en 97% de acrilnitrilo y 3% de éster metílico del ácido metacrílico) fueron incorporados, a 18°C., a 90 g. de ácido sulfúrico al 68% y desgasificados en el vacío, después de lo cual fué absorbida una solución de 6 g. de formamida (3%) en 90 g. de ácido sulfúrico al 80% (recién preparada bajo refrigeración), agitando. Al mismo tiempo se mantuvo la masa constantemente a + 18°C., por medio de refrigeración exterior con agua. La solución de poliacrilnitrilo obtenida, clara y casi incolora, se guardó en un termostato a 18°C., retirándose en distintos intervalos de tiempo muestras para la fabricación de una película. Para ello se prensó la muestra de la solución polimera, a mano, entre dos

263590²⁴ JUN.



placas de vidrio, se precipitó el polímero por medio de agua, se lavó la película durante 24 horas en agua corriente y a continuación se secó la película neutra (comprobación con azul de bromofenol) a temperatura ambiente.

5. Una solución comparativa sin formación, preparada de la manera descrita, no proporcionó ya ninguna película al cabo de 48 horas, mientras que la solución con contenido de inhibidor todavía suministró una película al cabo de 72 horas. La fig. 1a muestra el descenso temporal del contenido de nitrógeno de las películas con formación y sin inhibidor.
- 10.

Ejemplo 2º.- De manera análoga al Ejemplo 1º se preparó una solución de poliacrilnitrilo en ácido sulfúrico al 74%, agregándose 3% de formamida a 12°C., y conservándose la solución a dicha temperatura.

15. Al cabo de 53 horas, una solución comparativa, preparada sin formamida, ya no proporcionó película alguna, mientras que con el inhibidor de formamida todavía se obtuvo una película después de 78 horas.

20. El contenido de nitrógeno en los mismos tiempos de las películas fabricadas en iguales condiciones, puede verse en la fig. 2ª.

- Ejemplo 3º.- Una solución al 10% de poliacrilnitrilo preparada a 12º y a la que se agregaron 3% de acetilacetona, proporcionó todavía una película después de transcurridas 72 horas, mientras que la solución comparativa, sin adición del inhibidor, permitió por última vez al cabo de 48 horas fabricar una película muy delgada. El curso de los valores de nitrógeno en función del tiempo se desprende de la fig. 3ª de los dibujos anexos.
- 25.

- Ejemplo 4º.- De la manera descrita en el Ejemplo 1º se preparó, a 18°C., una solución con 3% de acetato amónico como
- 30.

2 A JUN 1960
268590



inhibidor. La disminución del contenido de nitrógeno de las películas al ir envejeciendo progresivamente las soluciones de poliacrilnitrilo ha sido representada en la fig. 4a.

5. Ejemplo 5a.- 3% de éster etílico del ácido fórmico en cantidad de inhibidor proporcionan, a 12°C., los contenidos de nitrógeno visibles en la fig. 5a, comparados con una solución al 10% de poliacrilnitrilo en ácido sulfúrico al 74%, preparada sin adición, de acuerdo con el Ejemplo 1a.

10. Ejemplo 6a.- Por el procedimiento de solución en dos fases descrito en el Ejemplo 1a, se preparó, a 18°C., una solución al 10% de poliacrilnitrilo en ácido sulfúrico al 74%, a la que se había incorporado 1% de n-butiltitanato. Del mismo modo se preparó una solución sin inhibidor.

15. La disminución del contenido de nitrógeno de las películas en estas soluciones, con el tiempo, ha sido reflejada en la fig. 6a.

N O T A

20. Hecha la descripción del presente invento se hace constar, que esta solicitud se acoge a la prioridad de la solicitud de patente alemana P 25.489 IVb/39b, depositada el 8 de Agosto de 1960, y que se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

25. 1.- Un procedimiento para la estabilización de soluciones nitrogenadas de polímeros, de un elevado grado de polimerización, en ácidos fuertes, caracterizado porque se agregan a las soluciones sustancias que reaccionan con el ácido con mayor rapidez que la de saponificación del polímero de elevado grado

24 JUN



268590

de polimerización.

5. 2.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque para la estabilización de las soluciones de poli-acrilnitrilo en ácido sulfúrico fuerte, se emplean sustancias cuyo tiempo medio es menor que el del poli-acrilnitrilo.
- 3.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque como inhibidor se emplean compuestos que contienen grupos amidas o nitrilos.
10. 4.- Un procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque las cantidades de inhibidores agregadas, ascienden desde un 1 a un 5% con relación a la solución preparada.
15. 5.- Un procedimiento para la estabilización de soluciones nitrogenadas de polímeros, de un elevado grado de polimerización, en ácidos fuertes.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de nueve hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara y de tres láminas de dibujos.

Madrid, a 24 de Junio de 1961.

PHRIX-WERKE AKTIENGESELLSCHAFT.

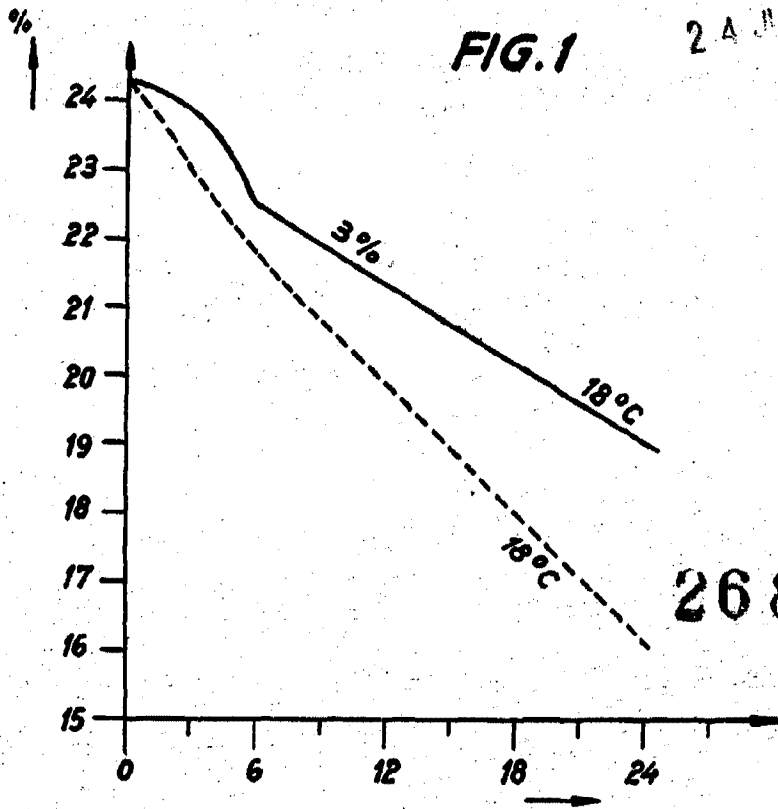
p. a.

STEFAN HERRMANN



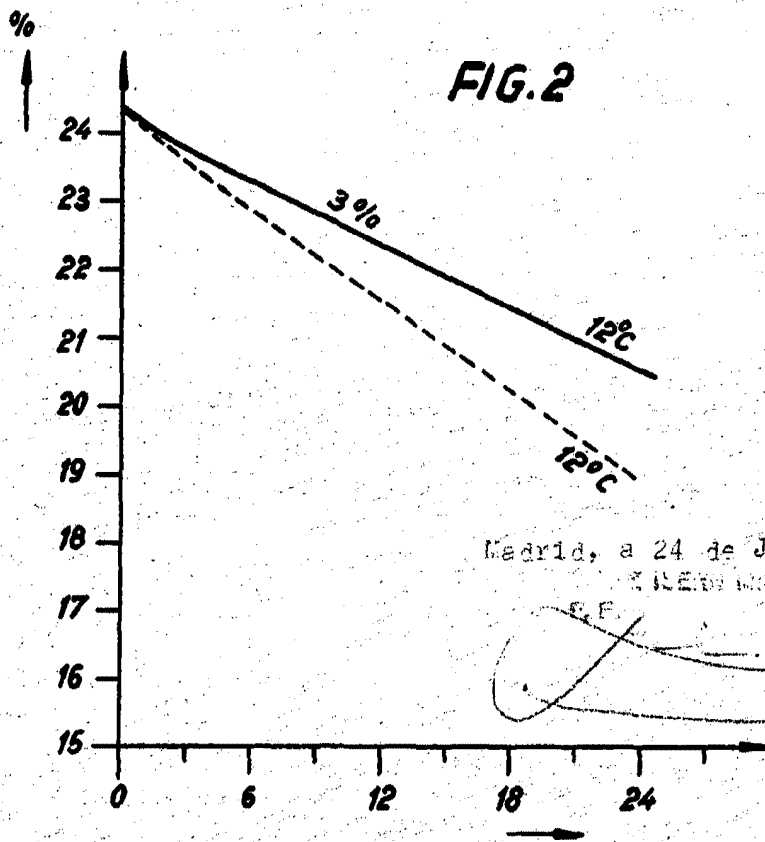
FIG.1

2 A



268590

FIG.2

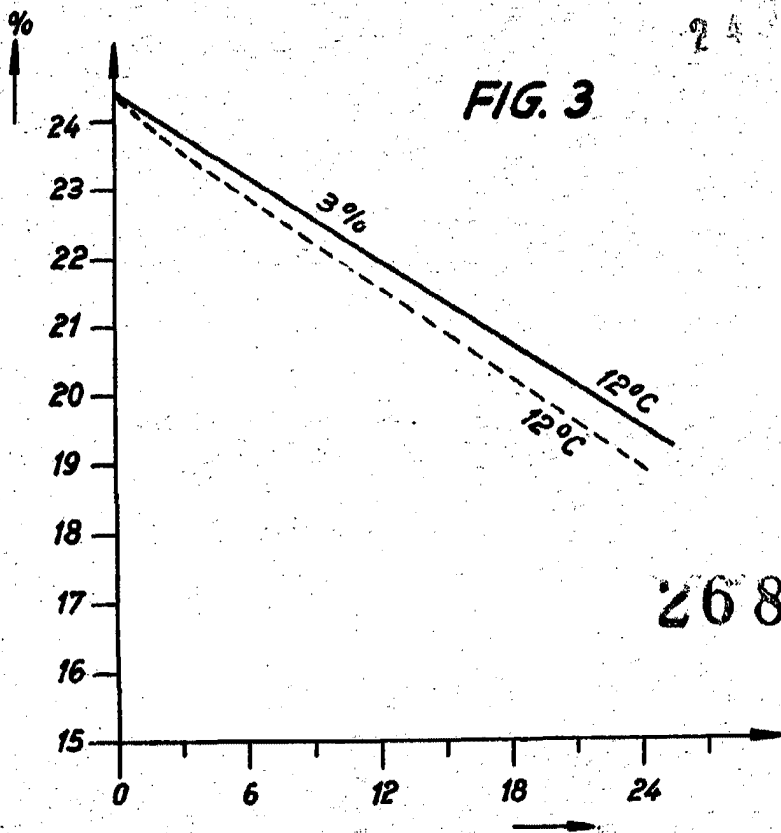


Madrid, a 24 de Junio 1961
E. F. G. S. A. S.

E. F. G. S. A. S.

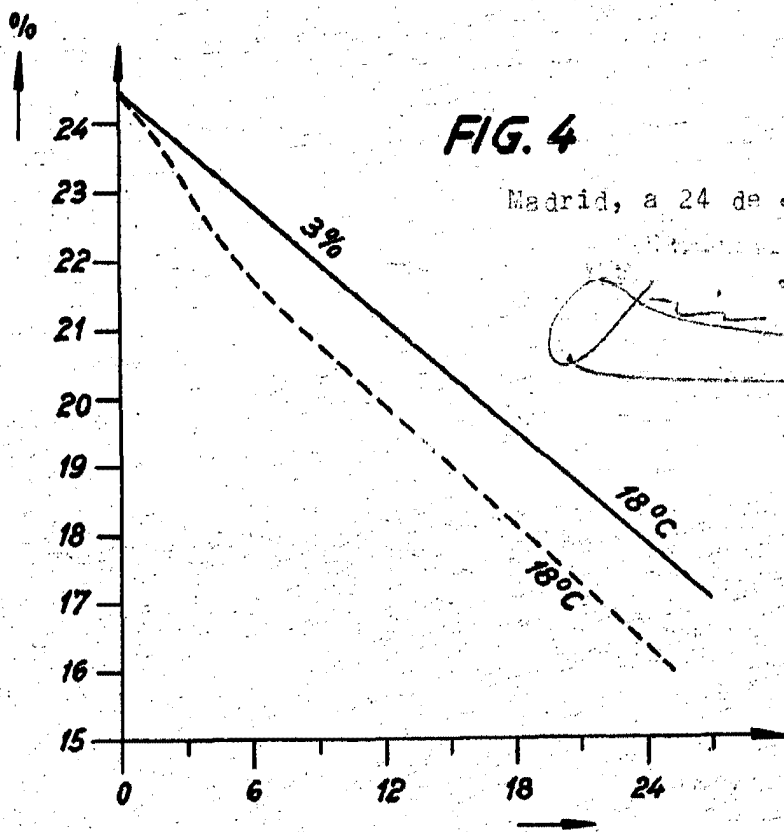


FIG. 3

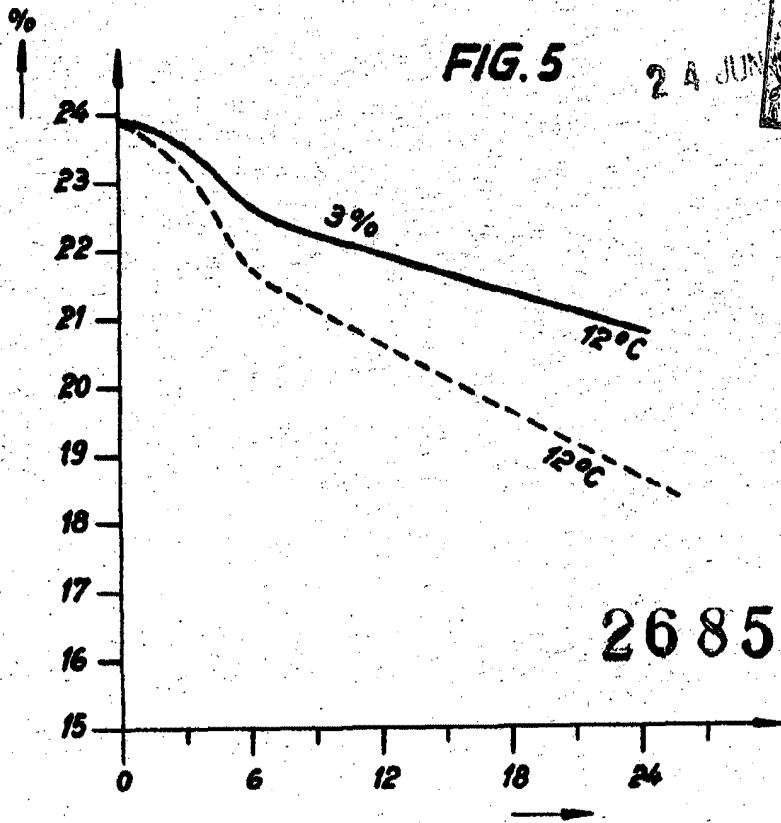


268590

FIG. 4



Madrid, a 24 de Junio 1961



268590

