

5 JUL 1965

P.- 28.904

6475 span. Dr. Kn/Ma



314944

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

en

E S P A Ñ A

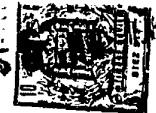
por VEINTE años

a nombre de DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, establecida en Troisdorf/Bez. Köln, República Federal Alemana, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA HACER SOLUBLES AL POLIHIDROXIMETILENO Y A
COMPUESTOS MACROMOLECULARES"

=====

Es conocido por la bibliografía que el polihidroximetileno (-CHOH-)_n no se disuelve en ninguno de los disolventes conocidos y corrientes, incluidos el dimetilsulfoxido y la dimetilformamida. Tampoco en ácidos minerales concentrados y diluidos, en soluciones acuosas de rodamidas y cloruro de litio, ni en dietil-
5 entriamina, un buen disolvente para el polialcohol vinílico, ni en el reactivo de Schweizer, muestra la sustancia ninguna solubilidad. Solamente en lejía de sosa caliente al 20% y en una solución acuosas al 35% de hidróxido de bencil-trimetil-amonio se
10 disuelve, dependiendo del peso molecular del polímero empleado,



de 1 a 2% como máximo del polihidroximetileno, el cual sin embargo vuelve a precipitar inmediatamente tanto cuando la solución se diluye con agua como cuando se neutraliza (H.C. Haas y N. W. Schuler, J. Polymer Sci. 31, 237 (1958)). Según publicaciones más recientes el polihidroximetileno es algo soluble en urea fundida a 140°C; sin embargo precipita también de nuevo cuando se introduce la solución en agua (H.L. Marder y C. Schuerch, J. Polymer Sci. 44, 129 (1960); N. D. Field y J. R. Schaeffgen, J. Polymer Sci. 58, 533 (1962)).

10 Se ha encontrado ahora, que se pueden transformar los polihidroximetilenos, por reacción con sulfuro de carbono y sustancias básicas, en Xantogenatos, los cuales son solubles en lejías alcalinas acuosas y ya no precipitan más, ni siquiera al diluir con agua. Para la fabricación de estos derivados solubles
15 se puede por ejemplo comenzar a hinchar, desde la temperatura ambiente hasta como máximo 40°C, el polihidroximetileno primeramente en una solución acuosa al 20-50% de la base, tal como hidróxido de sodio o potasio, hidróxido de tetraetilamonio, hidróxido de trietilmetil-amonio, hidróxido de trimetil-butil-amonio, hidróxido de tributiletetil-amonio, hidróxido de trimetil-p-tolil-amonio e hidróxido de trimetilbencil-amonio, o similares, lo que exige, según el peso molecular del material empleado, de 3 a 70 horas, se separa por centrifugación la base en exceso y se hace reaccionar el residuo gelatinoso con sulfuro de carbono. Bajo
20 agitación mecánica se hace reaccionar la mezcla durante 3 a 12 horas, coloreándose ésta hasta rojo oscuro pasando por rojo naranja. Se separa en vacío el sulfuro de carbono en exceso. Si se lleva a cabo la reacción de xantogenación con una base orgánica, es conveniente llevar la masa de xantogenato gelatinosa obtenida
25 a una concentración favorable para el tratamiento, por disolución
30

314944



y dilución con lejía alcalina. También en la xantogenación con lejías alcalinas es conveniente una subsiguiente disolución y dilución del xantogenato cuando la cantidad de lejía empleada al comienzo de la reacción, no es suficiente para proporcionar una
5 solución de xantogenato fácilmente elaborable.

Se llega más rápidamente al objetivo cuando se trata el polihidroxi-
metileno primeramente, por ejemplo, durante 2 horas, con sulfuro de carbono a la temperatura ambiente, y solamente entonces se añade la base. Se hace reaccionar subsiguientemente la
10 carga durante 3 horas más a la temperatura ambiente bajo agitación mecánica, se elimina en vacío el sulfuro de carbono no reaccionado y se hace reaccionar el residuo, cuando es necesario, con lejía alcalina. De esta forma se obtiene de nuevo una solución estable del xantogenato de polihidroxi-
metileno que puede ser
15 diluída con agua. Se llega al mismo resultado cuando se juntan desde el principio los participantes en la reacción. La carga de polihidroxi-
metileno, sulfuro de carbono y base es agitada por ejemplo durante tres horas, desde la temperatura ambiente hasta 40°C como máximo. Después de la eliminación en vacío del sulfuro
20 de carbono en exceso, y de agitar el residuo con lejía alcalina, se obtiene una solución de xantogenato de polihidroxi-
metileno con las propiedades ya descritas.

Generalmente se obtiene el polihidroxi-
metileno por saponificación alcalina del policarbonato de vinileno, y se puede trans-
25 formar, tal como se describe anteriormente, en el xantogenato. Se ha encontrado ahora que se pueden llevar a cabo la saponificación, xantogenación y puesta en solución en una única reacción o en una única secuencia de reacción. Por lo tanto, no se necesita aislar previamente el polihidroxi-
metileno. Por saponificación y xantogenación simultáneas se obtienen, según uno de los
30



métodos descritos, a partir del policarbonato de vinileno, soluciones de xantogenado principalmente con las mismas propiedades que tienen las soluciones preparadas a partir de polihidroximetileno.

5 Para la ejecución del procedimiento descrito son igualmente apropiados productos de partida de alto y bajo peso molecular. Se emplearon en la reacción policarbonatos de vinileno con viscosidades relativas entre 1,6 y 5,4 ó polihidroximetilenos obtenidos por saponificación a partir de éstos. Como lejía alcalina se empleó preferiblemente una lejía de potasa acuosa al
10 50% aproximadamente.

De la misma manera, se pueden hacer solubles los polímeros que tienen predominantemente, pero no exclusivamente, la estructura $(-\text{CHOH}-\text{CHOH}-)_n$. Por ejemplo son relativamente fácilmente
15 accesibles polímeros que junto con la estructura $-\text{CHOH}-\text{CHOH}-$, contienen la estructura $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-$. Se puede fabricar por saponificación de un copolímero de carbonato de vinileno-acetato de vinilo. También en estos casos se puede utilizar directamente el copolímero para las reacciones según el invento.

20 A partir de las soluciones se puede efectuar la fabricación de cuerpos moldeados por tratamiento con ácidos, por ejemplo por precipitación en ácidos. De esta forma se pueden fabricar por ejemplo láminas, fibras, revestimientos, esponjas o similares.

Ejemplo 1: 10 g. de polihidroximetileno, a partir de po-
25 licarbonato de vinileno de viscosidad relativa 2,4, se mezclan con 200 g. de lejía de potasa al 50%, y se dejan a 21°C, durante 3 horas, bajo agitación en un recipiente cerrado. Por separación por centrifugación se eliminan 80 g. de KOH en exceso. El residuo hinchado es agitado entonces intensivamente durante 3
30 horas con 50 g. de CS_2 , apareciendo una coloración roja y trans-

314944



formándose el polihidroximetileno en una masa transparente y gelatinosa. Se separa en vacío el CS_2 sin reaccionar. Entonces el residuo es agitado cuidadosamente con 50 g. de KOH, con lo que resulta una solución viscosa que puede ser elaborada como tal o
5 llegado el caso puede ser diluída con agua. Al introducir la solución en ácido sulfúrico diluído precipita de nuevo polihidroximetileno no modificado, lo que se pudo comprobar por análisis y espectro infrarrojo.

Ejemplo 2: 10 g. de polihidroximetileno a partir de polihidroximetileno a partir de policarbonato de vinileno de viscosidad relativa 5,4, son agitados durante dos horas a la temperatura ambiente con 50 g. de sulfuro de carbono en un recipiente cerrado, son mezclados subsiguientemente con 170 g. de lejía de potasa al 50% y son vueltos a agitar durante 3 horas. Después
15 de la eliminación del sulfuro de carbono en exceso, resulta una solución transparente y viscosa del polihidroximetileno-xantogenato. Al precipitar con ácido sulfúrico diluído se obtiene de nuevo polihidroximetileno no modificado.

Ejemplo 3: 10 g. de polihidroximetileno a partir de policarbonato de vinileno de viscosidad relativa 1,6, 50 g. de sulfuro de carbono y 120 g. de lejía de potasa al 50% son mezclados intensivamente en un recipiente cerrado a 20°C, durante 4 horas por agitación mecánica. Después de ésto ya no se puede reconocer ningún componente sólido en la mezcla. El sulfuro de
25 carbono es separado y queda una masa viscosa y transparente, que puede ser diluída por mezcla con KOH al 50%, y de esta forma puede ser llevado a cualquier viscosidad deseada. La precipitación con ácido sulfúrico diluído proporciona de nuevo polihidroximetileno sin modificar.

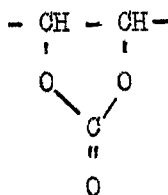
30 Ejemplo 4: 14 g. de policarbonato de vinileno de viscosidad



relativa 3,2, 50 g. de sulfuro de carbono y 200 g. de lejía de potasa al 50% fueron calentados durante 8 horas bajo agitación a 40°C. Durante este tiempo se disolvió el policarbonato de vinileno, con formación de una solución roja transparente, que
5 fué liberada en vacío del CS₂ sin reaccionar. Al precipitar la solución en ácido sulfúrico diluído se forma polihidroximetileno, lo que se pudo comprobar posteriormente por análisis y espectro infrarrojo.

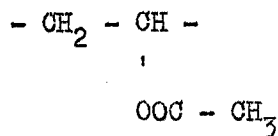
Ejemplo 5: 10 g. de polihidroximetileno a partir de poli-
10 carbonato de vinileno de viscosidad relativa 2,6, fueron mezclados con 200 g. de lejía de sosa al 50%, y fueron dejados a 21°C durante 70 horas bajo agitación en un recipiente cerrado. Por separación por centrifugación se recuperaron 68 g. de NaOH. El residuo fué agitado durante 12 horas con 50 g. de sulfuro de
15 carbono, hasta que la sustancia hubo adoptado la consistencia descrita en el ejemplo 1. Después de eliminar el exceso de CS₂, se agitó el residuo con 100 g. de NaOH al 50%, con lo que resultó una solución viscosa, que al precipitar con ácido sulfúrico diluído proporcionó de nuevo polihidroximetileno sin modi-
20 ficar.

Ejemplo 6: 10 g. de un copolímero que consistía por ejemplo en un 90% de unidades



25

y en un 10% de unidades



30

314944



y tenía una viscosidad relativa de 1,65, fueron bien mezclados
juntamente con 150 g. de lejía de potasa al 50% y 50 g. de sul-
furo de carbono durante 6 horas a 30°C por agitación mecánica.
Después de este tiempo en la carga ya no se podían reconocer
5 cuerpos sólidos. El CS₂ restante fué eliminado en vacío y quedó
una solución de xantogenato viscosa y coloreada de rojo. Al pre-
cipitar esta solución con ácido sulfúrico, resultó el mismo
producto, que se obtuvo también por saponificación del copolí-
mero antes citado. Este posee predominantemente estructura de
10 polihidroximetileno, lo que se comprobó por análisis y espec-
tro infrarrojo.

Se obtienen otras macromoléculas con estructura predomi-
nante de polihidroximetileno, por ejemplo por saponificación
antes de, o durante la reacción según el invento, de copolí-
15 meros del carbonato de vinileno con compuestos de vinilo, tales
como estireno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acri-
lonitrilo, metacrilonitrilo, acrilatos, metacrilatos, esterés
de vinilo, éteres de vinilo u olefinas.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en la Repú-
20 blica Federal Alemana, el día 7 de Julio de 1.964, bajo el núm.
D 44.864 IVd/39c, se acoge a los beneficios del artículo 51
del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan
para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención
en España, por VEINTE años, son los siguientes:

30 1.- Un procedimiento para hacer solubles al polihidroxime-



tileno y a compuestos macromoleculares que tienen predominan-
tamente una estructura de polihidroximetileno, en fase acuosa, ca-
racterizado, por que se hace reaccionar al polihidroximetileno
y/o a los compuestos macromoleculares que tienen predominante-
5 mente una estructura de polihidroximetileno, en fase acuosa con
sulfuro de carbono y sustancias básicas, y se trata eventualmen-
te el producto resultante con lejía alcalina.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracteri-
zado por que como sustancia básica se emplea hidróxido potási-
10 co.

3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, ca-
racterizado, por que antes de la reacción con sulfuro de carbo-
no se lleva a cabo un hinchado con sustancias básicas.

4.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, ca-
15 racterizado, por que se fabrican polihidroximetileno y/o com-
puestos macromoleculares que tienen predominantemente una es-
tructura de polihidroximetileno, durante la reacción por sapo-
nificación alcalina de los carbonatos.

5.- Un procedimiento para hacer solubles al polihidroxii-
20 metileno y a compuestos macromoleculares.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con
los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de ocho hojas escritas a máquina por
una sola cara.

Madrid,

5 JUL 1955

P.A.

Alberto de Alarcón
Porrúa

A.F.A. *M. M.*