



2.

P.- 30.464

Dr. Kn./Ma. 6514

Rehecha I

322479

322479

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

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

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE PELICULAS, LAMINAS Y FIBRAS A BASE DE POLI(HIDROXIMETILENOS)".

=====

5

10

Es conocido que a partir de soluciones de poli (carbonato de vinileno) se pueden fabricar películas, láminas e hilos que se pueden transformar, manteniendo su forma y su aspecto, por saponificación alcalina en los correspondientes cuerpos de poli(hidroximetileno). Estos, en contraposición con los cuerpos moldeados de poli (carbonato de vinileno), se caracteriza sobre todo por su alta indiferencia química. Como disolventes para los poli (carbonatos de vinileno) de alto peso molecular, que son interesantes solos para su elaboración para obtener cuerpos moldeados,

322479



se consideran la dimetilformamida, la dimetilacetamida,
el sulfóxido de dimetilo, la gamma-butirolactona y el car-
bonato de etileno, de los cuales, sin embargo, se emplea
para una elaboración de los polímeros, prácticamente, só-
5 lo la dimetilformamida a causa de su punto de ebullición
relativamente favorable. Para esto se disuelve el poli
(carbonato de vinileno) en caliente, en dimetilformamida,
para lo cual, según la temperatura utilizada, son necesaria-
rias varias horas hasta una solución completa, y se cuele
10 esta solución para obtener láminas y películas o se la hi-
la según el procedimiento de hilatura en seco para obtener
hilos que pueden ser saponificados entonces con agentes
alcalinos. Sin embargo, en este caso es muy desventajoso
el hecho de que al disolver el poli (carbonato de vinile-
15 no) en dimetilformamida con calentamiento, dependientemen-
te de la temperatura de disolución, aparecen una descompo-
sición y una degradación más o menos grandes de los polí-
meros, lo que influye desventajosamente sobre las propie-
dades de los productos así fabricados. Así, los cuerpos
20 moldeados obtenidos tienen colores oscuros, muestras de
un peso molecular disminuido, una fragilidad aumentada y
una resistencia reducida.

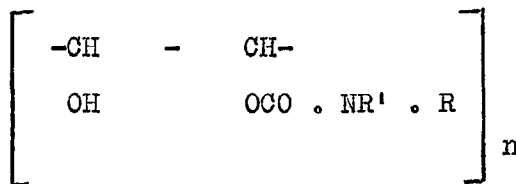
Según los procedimientos conocidos, por consiguien-
te, sólo se pueden fabricar a temperaturas más bajas y con
25 tiempos de disolución correspondientemente largos, produc-
tos que están casi exentos de productos de descomposición y
degradación. Las películas láminas y fibras fabricadas a
partir de las soluciones del poli(carbonato de vinileno) en
dimetilformamida deben ser sacados antes de su saponifica-
30 ción para obtener los cuerpos de poli(hidroximetileno) co-



rrespondientes, lo cual es molesto a causa de la difícil volatilidad de la dimetilformamida. Además de esto, la utilización de la dimetilformamida como disolvente es poco económica a causa de su coste relativamente alto.

5 Se ha encontrado ahora que se pueden orillar estas desventajas en la fabricación de los cuerpos moldeados de poli(hidroximetileno) antes citados y se pueden conseguir cuerpos con propiedades mejoradas si se ejecuta la saponificación del poli (carbonato de vinileno), como sigue, en
10 dos etapas.

Con este fin, se hace reaccionar poli(carbonato de vinileno en la etapa 1 con una amina que posee al menos un átomo de hidrógeno unido con el nitrógeno. Son especialmente adecuadas las aminas secundarias y terciarias que lle-
15 van además del grupo amino también un grupo hidrófilo, por ejemplo, OH-, SH-, COOH- o un eterociclo que contiene oxígeno. Ejemplos de tales aminas son: metanolamina, etanolamina, dietanolamina, isopropanolamina, hidroxietil-etilen
20 diamina, furfurilamina, morfolina, propilamina, butilamina o similares. En esta reacción se producen poli(hidroxiuretanos) solubles en agua que corresponden total o predominantemente a la fórmula



25 En esta fórmula, R significa un radical alifático, cicloalifático, aromático o eterocíclico y R', hidrógeno o R. Los radicales orgánicos pueden llevar grupos OH-, SH-, y COOH-.

322479



La reacción transcurre fácilmente por intenso mezclado íntimo a temperaturas entre aproximadamente 10°C y aproximadamente 30°C, obteniéndose después de un corto tiempo una solución de poli (hidroxiuretano) formado en la amina.

5 Se precipita por incorporación de la solución viscosa en metanol, acetona o similares, se lava el precipitado hasta que ya no queda adherida más amina, y se aísla el producto de reacción como una masa incolora y fibrosa. Esta es muy fácilmente soluble en agua fría.

10 A partir de las soluciones acuosas del poli (hidroxiuretano) se pueden fabricar ahora, de manera por sí conocida, películas, láminas, recubrimientos o fibras, y estos cuerpos pueden ser saponificados subsiguientemente con materiales básicos, manteniendo su forma, para obtener los
15 correspondientes cuerpos de poli (hidroximetileno). En este caso se deben entender como sustancias básicas los hidróxidos y alcoholatos de los metales de los grupos alcalinos y alcalinoterreos, amoníaco o bases orgánicas, como por ejemplo, etanolamina, aminas alifáticas o similares,
20 a las que se utiliza convenientemente en solución alcohólica.

Esta saponificación se efectúa a temperaturas entre aproximadamente 10°C y aproximadamente 50°C, no pudiéndose observar ninguna degradación de los polímeros.

25 Los cuerpos moldeados de poli (hidroximetileno), fabricados según el procedimiento de acuerdo con el invento, son incoloros y esencialmente menos quebradizos que los productos obtenidos según métodos conocidos.

La saponificación escalonada que se verifica pasando por el poli(hidroxiuretano), se puede llevar a cabo con
30



5 poli (carbonatos de vinileno), para obtener poli (hidroxi metileno), de diversas viscosidades. También se pueden saponificar, según el procedimiento de acuerdo con el presente invento, copolímeros que contienen predominantemente grupos de carbonato de venileno, para obtener polímeros con unidades de hidroximetileno. Como copolímeros del carbonato de vinileno se consideran, por ejemplo, los de los siguientes comonomeros: acrilonitrilo, acrilamida, acrilamida, acrilatos, metacrilatos, olefinas tales como por ejemplo etileno, propileno, butadieno, estireno o estirenos sustituidos tales como, por ejemplo, dimetilestireno, vinyl-eter, cloruro de vinilideno, esterés de vinilo, como por ejemplo acetato de vinilo o propionato de vinilo, o cloruro de vinilo.

15 Para llegar a productos intermedios solubles en agua y consiguientemente fácilmente elaborables, no siempre es preciso hacer reaccionar con la amina todos los grupos carbonato contenidos en el poli (carbonato de vinileno) o en sus copolímeros. Por ejemplo, una reacción de aproximadamente el 50% de los grupos carbonato del homopolímero de carbonato de vinileno con etanolamina produce ya una buena solubilidad en agua de este material. Se alcanza, por ejemplo, dicha reacción parcial, cuando se hace actuar una solución de la amina correspondiente, por ejemplo en metanol, etanol o similares, sobre los poli (carbonatos de vinileno) o sus copolímeros con un contenido predominante en frupos carbonato de vinileno, resultando una masa voluminosa, incolora o onsoluble en la fase orgánica, que se puede elaborar partir de una solución acuosa de la manera descrita para obtener cuerpos de poli (hidroximeti-

20

25

30

322479



no).

La amina incorporada en las reacciones puede ser recuperada casi cuantitativamente por fraccionamiento de los baños de precipitación y saponificación.

5 El invento es explicado con ayuda de los siguientes ejemplos:

EJEMPLO 1

10 Se añade, a temperaturas entre aproximadamente 10°C y aproximadamente 30°C, a 30 g de poli (carbonato de vinileno) de viscosidad relativa 2,8, un gran exceso de etanolamina recientemente destilado (aproximadamente 500-600 g) y se mezcla intimamente de forma intensa.

15 Después de aproximadamente 5 minutos ha reaccionado el poli (carbonato de vinileno), y ha resultado una solución viscosa e incolora. Se incorpora ésta, con agitación, en metanol o acetona, precipitando el poli (hidroxiuretano) formado, en forma de una masa fibrosa incolora. Se lava ésta todavía dos veces con 250 ml de acetona, hasta que ya no se adhiere más etanolamina. Sin un secado previo, 20 el poli (hidroxiuretano) obtenido es muy soluble en agua fría, de manera que se pueden preparar -según el fin de utilización- soluciones de concentración de diversa magnitud.

25 Para la fabricación de láminas, se prepara por ejemplo una solución acuosa entre aproximadamente 10 y 20% en peso, y se cuele ésta sobre placas de vidrio siliconizadas o sobre placas de polietileno. Después de aproximadamente 12 horas se pueden retirar las láminas y saponificarlas. Para ello se las lleva a una solución metanólica entre 1 y 30 2% en peso de metacrilato de sodio y se calienta hasta apro



ximadamente 40°C. Después de 10 a 12 horas la reacción estará acabada, y se obtiene una lámina transparente a base de poli (hidroximetilenos) lo cual se pudo demostrar por análisis y por espectro infrarrojo.

5 Por tratamiento de los baños de precipitación y saponificado según los métodos usuales se recupera la etanolamina empleada en la reacción.

EJEMPLO 2

10 Se agita y se mezcla, a temperaturas entre aproximadamente 10°C y aproximadamente 30°C, 30g de poli (carbonato de vinileno) de viscosidad relativa 2,0 con un exceso, entre aproximadamente 15 y 20 veces sobre la cantidad teóricamente necesaria, de morfolina recientemente destilada, hasta que resulta, después de aproximadamente 20 a 30
15 minutos una solución viscosa incolora. Al incorporar en acetona precipita una masa fibrosa incolora, que es lavada de nuevo dos veces, cada vez con 250 ml. de acetona. Sin secar previamente, se disuelve el poli (hidroxiuretano) obtenido
20 en agua fría y se cuele esta solución sobre bases apropiadas. Después de aproximadamente 12 horas se pueden retirar las láminas y saponificarlas en una solución metanólica de 1 a 2% en peso de metilato de sodio aproximadamente a 40°C, para obtener láminas de poli(hidroximetileno).

25 Por espectro infrarrojo y por análisis del material laminar se comprueba la saponificación para obtener poli (hidroximetileno). La morfolina empleada, puede ser recuperada a partir de los baños.

EJEMPLO 3

30 Se llevan a reacción 10 g de poli (carbonato de vinileno) de viscosidad relativa 2,5, a una temperatura entre

322479



aproximadamente 10°C y aproximadamente 30°C, con dietilamina en exceso (un exceso de aproximadamente 10 veces la cantidad teóricamente necesaria), obteniéndose una solución viscosa y transparente. El producto de la reacción es precipitado por incorporación de la solución en metanol. Se obtiene una masa incolora, que es lavada con más metanol. Se disuelve el poli (hidroxiuretano) formado en agua y se elabora la solución, tal como se describe anteriormente, para obtener una lámina. Esta es saponificada por una permanencia de aproximadamente 12 horas en una solución metanólica de 1 a 2% en peso de hidróxido de sodio a 40°C aproximadamente, para obtener láminas de poli (hidroximetileno).

Por análisis y espectro infrarrojo del material laminar se comprueba la saponificación para obtener poli(hidroximetileno).

Se recupera la dietanolamina empleada por tratamiento de los baños.

EJEMPLO 4

Se llevan a reacción 10 g de un copolímero de 80% en peso de unidades carbonato de vinileno y 20% en peso de unidades acetato de vinilo de viscosidad relativa 1,38, con un exceso de aproximadamente 10 a 15 veces la cantidad teóricamente necesaria de etanolamina a temperaturas entre aproximadamente 10°C y aproximadamente 30°C. Resulta una solución viscosa y transparente a partir de la cual se obtiene un precipitado incoloro por incorporación en un exceso de acetona. Se lava éste hasta dejarlo exento de amina, con más acetona, y se disuelve en agua fría. Se elabora la solución acuosa, tal como se describe en los ejemplos precedentes, para obtener una lámina de poli(hidroxiuretano),



a la cual se transforma por una saponificación de aproximadamente 10 a 12 horas con una lejía de potasa metanólica al 1% en peso, aproximadamente a 40°C, en una lámina con predominio de unidades poli (hidroximetileno).

5 El análisis y el espectro infrarrojo confirma la saponificación del material laminar para obtener un polímero que contiene predominantemente unidades poli (hidroximetileno).

EJEMPLO 5

10 Se prepara a partir de un poli (carbonato de vinileno) de viscosidad relativa 2,95, según la forma descrita en los ejemplos precedentes, con etanolamina, el poli-(hidroxiuretano) y se elabora su solución acuosa para obtener una lámina. Se saponifica ésta por una permanencia de ap-
15 proximadamente 12 horas en una solución al 10% en peso de etanolamina en metanol, aproximadamente a 40°C, para obtener láminas de poli (hidroximetileno).

Por análisis y por espectro infrarrojo se comprueba el completamiento de la saponificación.

EJEMPLO 6

20 Se prepara, de la forma descrita, a partir de poli (carbonato de vinileno) de viscosidad relativa 2,95, una solución acuosa de poli (hidroxiuretano). Se hila éste en una solución metanólica al 2% en peso de metilato de sodio,
25 calentada aproximadamente a 50°C, y después de un tiempo de permanencia de aproximadamente 6 a 8 horas se obtiene un hilo a base de poli (hidroximetileno), lo que se comprueba por análisis y espectro infrarrojo.

EJEMPLO 7

30 Se mezclan a temperaturas entre aproximadamente 10°C

322479



a aproximadamente 30°C, 17,2 g de poli (carbonato de vinileno) (0,2 moles) con una solución de 7 g de etanolamina (0,115) en moles, en 200 ml de metanol por agitación intensiva. Después de aproximadamente 2 a 3 horas se reconoce, por el aspecto cambiado del material, el final de la reacción; el grano del poli (carbonato de vinileno) empleado aparece ahora voluminoso e hinchado. Se aísla el material por separación por filtración, se lava con metanol o acetona hasta dejarlo exento de amina y se disuelve en agua fría. Se elabora la solución acuosa como en los ejemplos precedentes para obtener una lámina, a la que se transforma con álcalis alcohólicos o similares en una lámina de poli (hidroximetileno), o se hila en una solución alcalina alcohólica calentada, y después de un tiempo de permanencia de aproximadamente 8 horas se obtienen hilos a base de poli (hidroximetileno).

Según el índice de nitrógeno del análisis del producto intermedio, se transformó el 49, 2% de los grupos carbonato presentes en el, poli (carbonato de vinileno) en la agrupación hidroxietano. También el espectro infrarrojo de este material muestra juntas las bandas de los grupos carbonato, uretano e hidroxilo.

El análisis y el espectro infrarrojo de los materiales obtenidos después de la saponificación, coinciden con los del poli (hidroximetileno).

Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal de Alemania el 3 de Febrero de 1.965, con el número D 46427 IVc/29b, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

322479

23



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:

5

1ª.- Un procedimiento para la fabricación de películas, láminas y fibras a base de poli (hidroximetilenos), caracterizado porque se hace reaccionar poli (carbonatos de vinileno) o copolímeros constituidos predominantemente por carbonato de vinileno, con aminas que poseen al menos un átomo de hidrógeno unido con el nitrógeno, para obtener hidroxuretanos, a partir de cuyas soluciones se preparan y saponifican los cuerpos deseados.

10

15

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza etanolamina.

3ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utilizan un copolímero de carbonato de vinileno y acetato de vinilo.

20

4ª.- Un procedimiento para la fabricación de películas, láminas y fibras a base de poli(hidroximetilenos).

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

Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

P.A.

23 MAR 1954
Alberto de E...
Por Poder...

MPU/ M. R.