

P-36.258

Pos-11259 Asahi

344906

Memoria descriptiva



24 MAR 1954

para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION por 10 años

a nombre de ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA

entidad / de nacionalidad Japonesa

con domicilio en 25-1, Dojimahamadori-1-chome, Kita-ku, Osaka, Japón.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DISOLUCIONES DE POLIMEROS" (Clase Internacional C08f).



27 1934

Este invento se refiere a un procedimiento para preparar soluciones de polímeros acrilonitrilo. Más específicamente, el invento se refiere a un procedimiento en el que un polímero que contiene al menos -

5 85% en peso de poli(acrilonitrilo) o acrilonitrilo, es disuelto en un ácido nítrico a partir del cual se ha eliminado la mayor cantidad posible de peróxido de nitrógeno, a una baja temperatura, al mismo tiempo --

10 que se hace mínima la modificación del polímero que contiene al menos 85% de poli(acrilonitrilo) o acrilonitrilo.

Los polímeros que contienen al menos 85% en peso de acrilonitrilo que han de ser utilizados en el presente invento, son los copolímeros de acrilonitrilo o poli(acrilonitrilo) y otros monómeros vinílicos --

15 polimerizables y también copolímeros de poli(acrilonitrilo) y acrilonitrilo en que se mezclan otros polímeros. En cualquier caso, al menos el 85% de los compo--

20 nentes de estos polímeros debe ser acrilonitrilo o poli(acrilonitrilo). Para los fines del invento, los -- otros monómeros vinílicos polimerizables significan acetato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno, ácido metacrílico, vinilpiridina, vinilsuccinoimida, etc., y los otros polímeros signifi-

25 can poli(vinilsuccinoimida), hidrolizados de poli(vinilsuccinoimida), poli(acetato de vinilo) y otros polímeros que son solubles en ácido nítrico y también --

30 son solutos conjuntamente con el poli(acrilonitrilo). Los polímeros que contienen al menos 85% de poli(acrilonitrilo) o acrilonitrilo no son solubles al menos --



en los disolventes ordinarios para polímeros vinílicos, por ejemplo en alcoholes tales como alcohol metílico, y alcohol etílico, hidrocarburos, hidrocarburos sustituidos por cloro, acetona, éteres y similares.

5 Teniendo a la vista estas propiedades, se han efectuado hasta ahora diversos intentos de producir hilos, películas y otros artículos configurados a partir de polímeros que contienen al menos 85% de poli (acrilonitrilo) y acrilonitrilo. Entre ellos el primero en obtener artículos configurados de utilización -
10 práctica fué el procedimiento descubierto por los investigadores de Du Pont en los Estados Unidos. El procedimiento consistía en disolver, por ejemplo, un poli (acrilonitrilo) o un polímero de acrilonitrilo en un -
15 compuesto de dimetilcarbamilo, y extruir después la solución en un líquido que no disuelva al poli (acrilonitrilo) o polímero de acrilonitrilo, es decir, en --
20 agua, una solución de sal inorgánica o un compuesto orgánico que es un no disolvente usual, para coagular de esta manera la masa extruída a la forma de un artículo configurado deseado.

 El hecho de que los polímeros que contienen al menos 85% de poli(acrilonitrilo) o acrilonitrilo no se disuelven en los disolventes ordinarios para los polímeros vinílicos, tal como se describen anteriormente, es atribuible a la presencia de factores para formar -
25 fuertes Puentes de hidrógeno intermoleculares en los polímeros. Con el fin de disolver a dichos polímeros, es necesario formar enlaces de hidrógeno con grupos --
30 atómicos capaces de originar puentes de hidrógeno inter



moleculares activos en los polímeros, y aumentar la -
fuerza interdisolvente al tiempo que se debilitan las
fuerzas intermoleculares en los polímeros. Sin embargo,
la aptitud de formar un puente de hidrógeno no es el
5 único factor asociado con la disolución del poliacri-
lonitrilo. Desde luego, ésta se debe considerar desde
ángulos más amplios, incluyendo la energía de condensa-
ción intermolecular. Los presente inventores han encon-
trado un disolvente eficaz que tiene dichas propieda-
10 des específicas en un sistema binario de ácido nítrico
y agua, a partir del cual se ha eliminado la mayor can-
tidad posible de peróxido de nitrógeno.

Matsui, Kambara y otros (Patente japonesa nº
158.847) propusieron un procedimiento que comprendía -
15 tratar poli(acrilonitrilo) con más de 65% de un ácido
fuerte, para hidrolizar parcialmente de esta manera al
poli(acrilonitrilo) al mismo tiempo que se dispersaba -
el resto en dicho ácido, preparando de esta manera una
solución coloidal, y obtener después hilos a partir de
20 la solución por extrusión e hilatura. Cuando el poli -
(acrilonitrilo) es dispersado en más de 65% de un áci-
do fuerte de esta manera, la mayor parte de los grupos
-C≡N de la estructura del poli(acrilonitrilo) se con-
vierte rápidamente en otros grupos, es decir grupos -
25 imida y similares, y subsiguientemente la despolimeri-
zación disminuye o reduce gradualmente el peso molecu-
lar del compuesto, tal como se pensaba por parte de --
Matsui, Kambara y otros en la memoria de la Patente ja-
ponesa nº 158.847 antes indicada, y tal como se descri-
30 be en el informe de investigación de Matsui, Mamiya, -

24 NOV



5 Kambara y otros (ind. Chem. 45 1013, 1942) y en el informe de investigación de Mamiya (Ind. Chem. 47 63, - 1944) y otras publicaciones. Bajo dichas condiciones, es prácticamente imposible o muy difícil obtener artículos configurados de polímeros, industrialmente razonables. Una reciente Patente norteamericana (Patente - USA nº 2.579.451) describe o indica que se utilizan - ácido sulfúrico al 75 a 85% y ácido nítrico al 55 a - 75% para disolver el poli(acrilonitrilo), y la solu--
10 ción es extruída en un no disolvente que no disuelve al poli(acrilonitrilo), para obtener de esta manera un artículo configurado. Sin embargo, los resultados que se dan en los ejemplos del invento patentado son en su conjunto similares a los obtenidos por Matsui, Kambara y otros, y los artículos configurados así obteni-
15 dos son productos considerablemente hidrolizados. Correspondientemente, el procedimiento ideado en la Patente USA no es deseable cuando se han de obtener artículos configurados que tengan en esencia los atributos del poli(acrilonitrilo).
20

El objeto del presente invento es enteramente distinto a los que apuntan los procedimientos de - Kambara y otros y los investigadores norteamericanos. El presente invento se dirige a la creación de un procedimiento para obtener, en la forma de artículos configurados, los polímeros que mantienen invariable o -
25 inalterado en esencial al poli(acrilonitrilo). Este objeto se ha logrado satisfactoriamente por parte de los presente inventores utilizando un sistema frío de ácido nítrico y agua en que el contenido de peróxido -
30

24 NOV.



de nitrógeno es mantenido en un valor mínimo eliminando desde el mismo constantemente la mayor cantidad - posible de peróxido de nitrógeno. Así, con el fin de eliminar los efectos muy desfavorables del peróxido - de nitrógeno, se elimina la mayor cantidad posible de peróxido de nitrógeno del sistema antes de utilizar el disolvente para la disolución del polímero, por ejemplo por paso de oxígeno o aire a través de ácido nítrico cuando está caliente, o por la adición de urea. En dicho caso, el contenido de peróxido de nitrógeno es - reducido hasta una cantidad sustancialmente despreciable. Por utilización de dicho ácido nítrico, la estabilidad del polímero de acrilonitrilo en ácido nítrico ha sido mejorada muchísimo más que en la Patente norteamericana (Patente USA 2.579.451), y ha resultado - posible la preparación de una solución en ácido nítrico de polímero de acrilonitrilo que es suficientemente estable para la utilización práctica. Con un aumento - del contenido de peróxido de nitrógeno en el ácido nítrico, se acelera la transmutación y la desintegración del poli(acrilonitrilo). Idealmente, lo más deseable - es que el contenido de peróxido de nitrógeno sea nulo. Sin embargo, con el fin de fabricar fibras y películas que exhiban completamente los aspectos característicos de los polímeros de acrilonitrilo, no es imperativo - o imprescindible llevar a cabo el procedimiento difícil e intrincado de eliminar completamente el peróxido de nitrógeno del sistema disolvente, sino que el sistema puede contener hasta aproximadamente 0,18% de - peróxido de nitrógeno, con la condición de que en la -

24 NOV



5 utilización deba ser enfriado hasta una temperatura -
de 5°C o menor. Si el contenido de peróxido de nitró-
geno pasa de aproximadamente 0,18%, tendrá lugar gra-
dualmente una formación de puentes entre polímeros y -
similares, debido a la acción oxidante del peróxido -
de nitrógeno y la solución de hilatura resultante ob-
tendrá crecientemente las propiedades indeseables in-
dicadas. Por lo tanto, es esencial que el límite supe-
rior de la concentración de peróxido de nitrógeno, pa-
10 ra mantener a los polímeros de acrilonitrilo en el es-
tado estabilizado, sea de 0,18%. Satisfaciendo esta -
exigencia y también manteniendo al sistema a una tem-
peratura por debajo de 5°C, se puede preparar una so-
lución del polímero capaz de realizar el objeto del -
15 invento. Las ventajas que se pueden derivar del trata-
miento del poli(acrilonitrilo) a una baja temperatura
con un sistema de ácido nítrico y agua, a partir del -
cual se ha eliminado la mayor cantidad posible de pe-
róxido de nitrógeno de la forma anterior, consisten -
20 en que, tal como ya se ha descrito, el poli(acrilonitri-
lo) puede ser mantenido disuelto en un estado estabili-
zado en el sistema durante un extenso período de tiem-
po, y que se obtienen a partir del sistema artículos -
configurados en los que las propiedades del poli(acrilo-
25 nitrilo) permanecen sin afectar o inalteradas.

El presente invento es ilustrado en los si-
guientes ejemplos.

30 Ejemplo 1.- A un ácido nítrico con una concen-
tración de 70% y que contenía 0,26% de peróxido de ni-
trógeno, se añadió poli(acrilonitrilo) que tenía un -



5 peso molecular de 71.000 hasta una concentración de -
15%, y fué disuelto en el mismo con agitación a 5°C -
durante 4 horas. Después de la disolución, la solución
resultante tenía una viscosidad de 700 poises y el con-
tenido de nitrógeno del polímero era de 84% con rela-
ción al valor calculado. Por otra parte, el ácido ní-
trico con una concentración de 70%, que había sido pu-
rificado insuflando oxígeno dentro de ácido nítrico mo-
deradamente caliente durante 5 horas, tenía un conteni-
do de peróxido de nitrógeno de 0,002%. Cuando el mismo
10 poli(acrilonitrilo) con un peso molecular de 71.000, -
tal como el que se utilizó anteriormente, fué añadido
en una concentración de 15% ácido nítrico, y fue disuel-
to con agitación a 5°C durante 4 horas, la solución -
15 resultante tenía una viscosidad de 1.100 poises y un -
contenido de nitrógeno de 98,6% con relación al valor
calculado. Esto significa que el contenido de nitróge-
no del poli(acrilonitrilo) experimentó poco cambio, ya
que es bien conocido que el poli(acrilonitrilo) no con-
tiene nitrógeno en una cantidad equivalente al 100% de
20 la cantidad teórica.

Ejemplo 2.- A 90 partes de ácido nítrico al -
65%, cuyo contenido de peróxido de nitrógeno había sido
hecho disminuir hasta 0,017%, hirviendo con aireación -
25 constante con gas oxígeno, se añadieron 10 partes de -
poli(acrilonitrilo) con un peso molecular de 60.000, y
se disolvió a la temperatura ambiente durante un perío-
do de 2 horas, y después de esto se mantuvo a + 1°C. -
La solución, después de reposar durante todo un mes --
30 completo, mostró una disminución del contenido de nitró



geno de sólo 1,2%. A partir de la solución, se obtuvieron hilos por hilatura en frío.

5 Ejemplo 3.- 10 partes de poli(acrilonitrilo) con una viscosidad intrínseca de 1,36 en dimetilformamida, fueron añadidas a 90 partes de ácido nítrico al 70%, cuyo contenido de peróxido de nitrógeno había sido disminuído, por la adición de urea, hasta un contenido de sólo 0,12%, y se disolvió en el mismo con -
10 agitación a 5°C durante 3 horas. Resultó una solución homogénea o uniforme. La solución fue extruída en una solución saturada con sulfato de sodio y se ajustó - hasta pH 7,3 para obtener hilos. Los hilos tenían un contenido de nitrógeno equivalente a 98,4% del valor calculado.

15 Ejemplo 4.- 10 partes de estireno y 90 partes de acrilonitrilo fueron disueltas, hasta una concentración de 12%, en ácido nítrico al 60% a partir del cual se había eliminado la mayor cantidad posible de peróxido de nitrógeno, y el contenido había sido -
20 disminuído hasta 0,14%. La solución resultante fue extruída en butanol a 3°C y los filamentos fueron estirados adicionalmente en aceite de oliva, para obtener de esta manera hilos. Después de la preparación de la solución de polímero, el contenido de nitrógeno del
25 copolímero en la solución era 1,1% menor que el contenido calculado.

344906

24 NOV



- N O T A -

Los puntos de invención propia, no nueva, - pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Introducción por DIEZ Años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para preparar disoluciones de polímeros que comprende, tal como se describe aquí, disolver un polímero que contiene al menos 85% - de poli(acrilonitrilo) o acrilonitrilo, en una solución acuosa de ácido nítrico purificada para disminuir el contenido de peróxido de nitrógeno hasta no más de 0,18, y después de esto enfriar la solución hasta una temperatura de 5°C o menor.

2.- Un procedimiento para preparar disoluciones de polímeros.

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

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

24 NOV. 1957

Madrid,

344906

P.A.

Alcalá de Henares