

MC/.



378292

memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION
CLASE C08
SUBCLASE F

CLASE DE REGISTRO

Una patente de invencion, por veinte años en España.

NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE

Radiation Research Corporation
- sociedad norteamericana -

RESIDENCIA Y DOMICILIO

New York, N. Y. (EE, UU.)
50 East 41st Street.

OBJETO

" Procedimiento para la producción de un nuevo polimero extruible en estado fundido de 2-pirrolidina".

INVENTOR :

Janardan D. Upadhyaya (indio).

FECHAS :

Solicitud Patente EE, UU. Serial nº 814.197 del 7 de abril de 1969.



378292

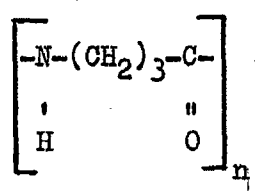
- 1.-

1
5
10
15
20
25
30

El presente invento se refiere a un procedimiento para la producción de un nuevo polímero extruible en estado fundido de 2-pirrolidona. El mismo se refiere a la polimerización de 2-pirrolidona usando un bicarbonato de un metal alcalino como catalizador de polimerización.

Métodos para la polimerización de 2-pirrolidona para formar polipirrolidona han sido revelados en el pasado, por ejemplo, en las Patentes Estadounidenses Nos. 2.638.463, 2.809.958 y 2.891.038. En general, estos métodos involucran la polimerización de 2-pirrolidona en presencia de un catalizador de polimerización alcalino, preferentemente con un activador.

El polímero formado de 2-pirrolidona es probablemente una poliamida lineal que se conoce como nylon-4 y que tiene la estructura:



Es posible dar al polímero la forma de tiras, películas, artículos moldeados y fibras.

Es un objeto del presente invento proveer polímeros de 2-pirrolidona que pueden ser convertidos en artículos formados útiles, tales como fibras, microfibras, filamentos, varillas, cerdas, películas, tiras, etc., de acuerdo con el método económico de extrusión en estado fundido.

Otro objeto del presente invento es proveer polímeros de 2-pirrolidona que retendrán sus propiedades deseables después de la extrusión en estado fundido.



378292

1

Otro objeto del invento es proveer un polímero blanco de 2-pirrolidona que puede ser sometido a extrusión en estado fundido.

5

Otro objeto más del invento es proveer un polímero de alto peso molecular teniendo una estrecha distribución del peso molecular, substancialmente libre de material nocivo de bajo peso molecular.

10

Otros objetos y ventajas del invento se manifestarán en el transcurso de la descripción del invento que sigue a continuación.

15

En general, los objetos del invento se logran calentando una mezcla de 2-pirrolidona y un bicarbonato de metal alcalino, es decir, bicarbonato de sodio, potasio, rubidio, cesio y francio, a una temperatura de 120°C por lo menos para formar un polimerizado activo, y polimerizando luego la 2-pirrolidona para proveer un polímero de 2-pirrolidona que tiene una proporción de dispersión no superior a 5, aproximadamente. La proporción de dispersión es la proporción entre el peso molecular del peso medio (M_w) y el número que expresa el peso molecular medio (M_n). La proporción de dispersión puede calcularse dividiendo el tamaño molecular del promedio peso (A_w) por el número que expresa el tamaño molecular (A_n). Una clase preferida de polímeros tiene una proporción de dispersión no superior a 5 y una viscosidad inherente comprendida entre 3 y 5, aproximadamente.

20

25

30

Los polímeros de 2-pirrolidona que tienen una proporción de dispersión no superior a 5, aproximadamente, son capaces de ser hilados en fibras de la más fina calidad,

378292



- 3.-

1 mientras que los polímeros del arte anterior, cuyas propor-
ciones de dispersión eran muy superiores a 5, generalmente
no podían ser hilados en estado fundido. Las curvas de dis-
5 tribución de estos nuevos polímeros tienen la forma de la
típica curva de distribución gaussiana.

10 Por otra parte, los polímeros de la 2-pirrolidona
del presente invento tienen característicamente una viscosi-
dad inherente de más o menos 2, por lo menos, por ejemplo
no menos de 2,5, aproximadamente, pudiendo llegar hasta un
valor comprendido entre 8 y 10 decilitros por gramo, aproxi-
madamente, mientras que los polímeros del arte anterior no
lograban viscosidades tan elevadas. Los polímeros del pre-
sente invento tienen una gama preferida de viscosidad inhe-
15 rente de 3 a 5, aproximadamente.

Los polímeros de la 2-pirrolidona del presente in-
vento se caracterizan también por una proporción de disper-
sión no superior a 10, aproximadamente, y una viscosidad in-
herente no inferior a 2, aproximadamente.

20 La primera patente estadounidense que describe po-
límeros de 2-pirrolidona salió en 1953. Aunque desde enton-
ces los polímeros de 2-pirrolidona han sido investigados
extensamente, en ningún caso han sido revelados polímeros
de 2-pirrolidona que tuvieran las características de los
25 nuevos polímeros del presente invento.

Por ejemplo, los polímeros de 2-pirrolidona del
arte anterior tienen característicamente curvas de distribu-
ción del peso molecular oblicuas debido a la presencia de
una considerable cantidad de polímero de bajo peso molecular.

30

378292



- 4. -

1 Esta indeseable gama de tamaño molecular se manifiesta en
proporciones de dispersión inusitadamente altas, M_w/M_n , que
en el caso de los polímeros del arte anterior alcanzaban a
5 15 o más, como por ejemplo 70.

6 Estas propiedades contrastan notablemente con las
de los polímeros formadores de fibras que se usan ahora en
el comercio, como por ejemplo nylon-6, nylon-6,6, poliésteres
etc., que todos sin excepción tienen curvas de distribu-
10 ción del peso molecular gaussianas y proporciones de disper-
sión de 2,0 a 4,0, aproximadamente.

15 El nuevo polímero de 2-pirrolidona del presente
invento tiene una distribución del peso molecular estrecha,
ostentando en su mayor parte material de alto peso molecular
y substancialmente ningún material de bajo peso molecular,
razón por la cual resulta eminentemente apropiado para ser
extruído en estado fundido formando películas o fibras. El
nuevo polímero del presente invento puede usarse también co-
mo polvo para moldear. Los artículos formados hechos del
20 nuevo polímero del presente invento, tanto si se trata de
productos moldeados, como de películas o fibras, se distin-
guen por sus características de resistencia considerablemen-
te mejorada, a la vez que siguen teniendo las demás caracte-
rísticas de superioridad física propias de los polímeros de
25 2-pirrolidona. Además, el nuevo polímero puede ser sometido
a hilatura en húmedo.

30 Es otra propiedad del nuevo polímero del presente
invento que a pesar de tener un peso molecular considerable-
mente más elevado, el mismo sigue siendo un polímero blanco

378292



- 5.-

1 que satisface el más elevado standard de blancura. Esto es
realmente notable, en vista de que las tentativas del arte
anterior de obtener un polímero de alto peso molecular por
5 regla general resultaban en un polímero nylon-4 amarillento
o de otro modo descolorido. Otro aspecto notable del presente
invento reside en el hecho de que el alto peso molecular
y el color blanco se obtienen consistentemente, lo que per-
mite la producción comercial de un polímero nylon-4 capaz de
10 ser hilado en estado fundido.

El nuevo polímero del presente invento puede pre-
pararse polimerizando 2-pirrolidona usando un bicarbonato
de un metal alcalino como única clase de catalizador. Aun-
que durante mucho tiempo se creía que la 2-pirrolidona re-
15 quiere tanto un catalizador de polimerización alcalino como
así también un activador (o cocatalizador) a fin de polime-
rizarse rápidamente, ahora se ha comprobado que puede usarse
un bicarbonato de un metal alcalino como única clase de ca-
talizador para la polimerización.

20 Resulta realmente sorprendente e inesperado que
el uso de bicarbonatos de metales alcalinos como catalizado-
res de polimerización resulta en la producción de polímeros
de 2-pirrolidona de estrecha distribución del peso molecular
y de alta viscosidad, puesto que no se conoce otro cataliza-
25 dor de polimerización alcalino que tenga este efecto.

De acuerdo con el presente invento, la 2-pirroli-
dona se polimeriza calentando ante todo una mezcla de 2-pi-
rrolidona y un bicarbonato de un metal alcalino y luego per-
mitiendo que la polimerización siga su curso. Esta etapa
30

378292



- 6.-

1 de calentamiento se lleva a cabo a una temperatura de 120°C,
por lo menos, tal como una temperatura comprendida entre
120°C y 200°C, aproximadamente, preferentemente entre 140°C
5 y 160°C, aproximadamente, y más preferentemente entre 140°C
y 150°C. En general, la mezcla de 2-pirrolidona y bicarbo-
nato de un metal alcalino se calienta durante por lo menos
30 minutos, aproximadamente, pudiendo usarse un tiempo de
calentamiento de 30 minutos a 180 minutos, aproximadamente,
10 preferentemente de 45 minutos a 120 minutos, y más preferen-
temente aún de 60 minutos a 90 minutos, aproximadamente.

El calentamiento de la mezcla de 2-pirrolidona y
bicarbonato de un metal alcalino sirve para "activar" la
mezcla, en el sentido que sin este calentamiento la polime-
15 rización se desarrollaría con un ritmo muy lento, resultan-
do en una conversión muy pobre de monómero en polímero y en
la producción de un polímero de peso molecular indeseable-
mente bajo. Calentando la mezcla de 2-pirrolidona y bicar-
bonato de un metal alcalino, de acuerdo con lo descrito,
20 el polímero que tiene un elevado peso molecular que resulta
deseable, se obtiene en lapsos razonables y con buenos ren-
dimientos. La temperatura de 120°C se elige como límite
inferior para la etapa de activación, puesto que temperatu-
ras de activación más bajas requieren tiempos de calenta-
25 miento excesivamente largos y resultan en bajos ritmos de
conversión, bajos rendimientos y en un polímero de bajo pe-
so molecular. En general, aunque el aumento del tiempo y
de la temperatura del calentamiento intensificará la polime-
rización, parecería que un efecto máximo se logra con una
30

378292



- 7. -

1 temperatura de 140°C a 160°C, aproximadamente, más preferen-
temente de 140°C a 150°C, aproximadamente, durante 45 minu-
tos a 90 minutos, aproximadamente, más preferentemente de
5 60 minutos a 90 minutos, aproximadamente.

Es deseable extraer el agua formada por la reac-
ción de la 2-pirrolidona y el bicarbonato de un metal alcal-
lino, como así también cualquier otra agua presente, lo que
se logra convenientemente extrayendo el agua por destila-
10 ción durante la etapa de activación. Además, después de la
destilación del agua, cierta cantidad de monómero, por ejem-
plo entre un 10 y un 25 por ciento de volumen, puede extraer-
se por destilación durante la etapa de activación para ase-
gurar una completa extracción del agua, pero esto no es esen-
15 cial. Puede usarse cualquier presión que se desee durante
la etapa de activación, pero se prefiere trabajar bajo va-
cío, tal como 10 a 50 mm Hg, para facilitar la extracción
del agua. Aunque no es un método preferido, la extracción
del agua de la mezcla de 2-pirrolidona y bicarbonato de un
20 metal alcalino puede efectuarse a temperaturas inferiores
a 120°C, y subsiguientemente la etapa de activación a una
temperatura de 120°C por lo menos puede realizarse después
de la extracción del agua.

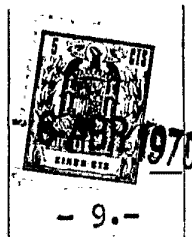
Una vez completada la etapa de activación, el po-
25 limerizado está listo para la polimerización. Durante esta
etapa el polimerizado es sencillamente mantenido a la tempe-
ratura de polimerización deseada durante el periodo de tiem-
po deseado. Generalmente, el polimerizado se enfría y el
monómero de 2-pirrolidona es polimerizado a una temperatura
30



1 de 18°C a 100°C, aproximadamente, preferentemente 25°C a
70°C y, más preferentemente aún, 25°C a 60°C, a una presión
entre subatmosférica y superatmosférica. Puede utilizarse
5 polimerización masiva o polimerización en suspensión. Una
técnica que recurre a un no disolvente anhidro, tal como
hidrocarburo, resulta conveniente, según se describe en la
Patente Estadounidense Nº 2.739.959.

10 Se prefiere utilizar el bicarbonato de un metal
alcalino como única clase de catalizador de polimerización,
puesto que permite obtener el polímero deseado con una es-
trecha distribución del peso molecular. Sin embargo, puede
incluirse otra clase de catalizador de manera adicional,
siempre que no amplíe indebidamente la distribución del pe-
15 so molecular, según lo reflejado por un aumento en la pro-
porción de dispersión y/o siempre que no reduzca indebida-
mente el peso molecular del polímero, lo que se refleja en
una reducción de la viscosidad inherente. Por ejemplo,
CO₂ puede usarse como catalizador adicional haciendo burbu-
20 jear gas de CO₂ seco a través de la mezcla de 2-pirrolidona
y bicarbonato de un metal alcalino antes, después o durante
la etapa de activación por calor. El CO₂ puede ser burbu-
jeado a través de la mezcla activada de 2-pirrolidona y bi-
carbonato de metal alcalino mientras esté todavía caliente
25 o una vez enfriada. El CO₂ puede agregarse bajo cualquier
presión y a cualquier temperatura, estando comprendidas las
temperaturas apropiadas entre el punto de congelación del
polimerizado y 130°C o más. Normalmente, el CO₂ se agrega
hasta que el polimerizado deje de absorber cantidades de
30

378292



- 9. -

1 CO₂. Una gama desde un 0,01 hasta 10 por ciento ponderal
de CO₂ en base al peso de la 2-pirrolidona resulta conve-
niente, preferentemente entre 0,2 y un 6 por ciento ponderal,
5 y más preferentemente aún entre un 0,5 y un 5 por ciento
ponderal.

La cantidad de bicarbonato de metal alcalino usa-
da en el presente invento puede ser entre un 0,1 y un 20
por ciento mol, aproximadamente, preferentemente entre 1 y
10 por ciento mol, en base al monómero de 2-pirrolidona.

No todos los bicarbonatos de metal alcalino son
igualmente eficaces como catalizadores de polimerización.
El ritmo de polimerización de 2-pirrolidona usando bicarbo-
nato de rubidio es notablemente más alto que con bicarbona-
15 to de potasio, y el ritmo de polimerización usando bicarbo-
nato de potasio es notablemente más alto que con bicarbona-
to de sodio. En consecuencia, se prefieren bicarbonatos
de potasio y rubidio.

Se prefiere que el monómero de 2-pirrolidona es-
20 té purificado, por ejemplo por destilación fraccionada bajo
presión reducida o por recristalización o una combinación
de ambas. Se ha comprobado que la destilación a 80°C has-
ta 150°C bajo presión reducida, tal como de 0,5 a 50 mm Hg,
aproximadamente, resulta apropiada.

25 Una técnica de purificación preferida es la si-
guiente: 2-pirrolidona comercialmente disponible es some-
tida a hidrólisis cáustica acuosa para hidrolizar impurezas
tales como amidas y ésteres, y en primer término para hidro-
lizar cualesquiera amidas de 1,4-diaminobutano. Se han ob-
30

378292



- 10.-

1 tenido buenos resultados usando 20 gramos de hidróxido de
potasio (grado reactivo) y 100 gramos de agua por litro de
2-pirrolidona. La mezcla se hierve bajo reflujo durante 15
minutos hasta 24 horas, preferentemente de 8 a 12 horas, y
5 subsiguientemente se recupera un destilado primario.

El destilado primario es tratado con una substan-
cia cáustica (por ejemplo 20 g de gránulos de KOH por litro)
y destilado para obtener un nuevo destilado. Este nuevo des-
tilado es tratado con una sustancia cáustica (por ejemplo
10 20 g. de gránulos de KOH por litro) y destilado para obte-
ner el monómero purificado.

Alternativamente el destilado primario puede ser
tratado con ácido (5 centímetros cúbicos de ácido fosfórico
por litro de destilado han sido utilizados), y destilado, y
15 el nuevo destilado así formado puede ser tratado con una
sustancia cáustica (por ejemplo 20 gramos de gránulos de
KOH por litro) y destilado nuevamente. Esta destilación fi-
nal de una sustancia cáustica extrae cualquier óxido o áci-
do fosfórico que pudiera haber quedado de la destilación
20 ácida anterior, obteniéndose el monómero purificado.

Sabemos que la patente Estadounidense N^o 2.907.
755 sugiere el uso de monóxido como catalizador (activador)
en la polimerización de lactamos teniendo 4 - 9 átomos de
carbono conjuntamente con un catalizador, de polimerización
25 alcalino. Los catalizadores de polimerización alcalinos pro-
puestos en la Patente Estadounidense comprenden a los bicar-
bonatos de metales alcalinos. Sin embargo, dicha Patente
Estadounidense no da ningún ejemplo de polimerización que
30

378292



378292

- 11.-

1 se vale de un bicarbonato de metal alcalino ya sea solo o
siquiera en combinación con monóxido de carbono.

5 La finalidad de los ejemplos específicos que siguen
a continuación es ilustrar el invento más detalladamente
pero sin limitar su alcance. Las indicaciones en la descrip-
ción, ejemplos y reivindicaciones del presente invento se
refieren a la viscosidad inherente determinada usando solu-
ciones de polímeros al 5 por ciento en ácido fórmico.

10 Ejemplo 1

15 1600 ml de 2-pirrolidona cuidadosamente purifica-
da se colocaron en un frasco provisto para destilación en
vacío y de agregaron 100 g (1 mol) de bicarbonato potásico.
El frasco fué barrido con nitrógeno seco, colocado bajo pre-
sión reducida de 30 - 40 mm Hg, aproximadamente, mientras se
seguía efectuando la purga con nitrógeno seco, y entonces se
recogieron aproximadamente 700 ml de destilado calentando
el frasco a una temperatura de 140°C - 150°C, aproximadamen-
te, durante un periodo de 60 - 90 minutos, aproximadamen-
te. Este destilado es rico en 2-pirrolidona y suficiente para
20 asegurar un residuo esencialmente anhidro en el frasco.

25 El vacío fué interrumpido con nitrógeno seco y los
contenidos del frasco fueron enfriados a 50°C, aproxima-
damente, y entonces transferidos a un recipiente de polietile-
no y tapados herméticamente con una tapa forrada con hoja
de aluminio. El recipiente de polietileno fué entonces co-
locado en un horno y mantenido a 50°C. Después de 24 horas,
la masa reactiva se solidificó; al cabo de 44 horas el reci-
piente de polimerización fué sacado del horno.

30

378292



1
5
10
15
20
25
30

El polímero resultante fué triturado a consistencia granular y luego sometido a seis operaciones de lavado usando cada vez agua desionizada en exceso. El sólido granular, húmedo, blanco como la nieve, fué entonces secado a 80°C, aproximadamente, durante 15 horas, aproximadamente. La conversión de monómero en polímero era del 41 por ciento, calculada dividiendo el peso del polímero seco recuperado después de los seis lavados por el peso del polímero granular antes de los seis lavados y multiplicando esto por 100.

Se obtuvo un polímero teniendo una viscosidad inherente 3,0 decilitros por gramo usando 5 por ciento de polímero en ácido fórmico con respecto a un standard en base de cromatografía de Gardner Bubble. Se ha comprobado en base a cromatografía por gelopermeación que el tamaño molecular del número medio (A_n) es de 6300 Angstrom y el tamaño molecular del peso medio de 15000 Angstrom, resultando en una proporción de dispersión de 2,4.

Ejemplo 2

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 con la excepción de que la polimerización de terminó recién al cabo de 96 horas después de colocar el frasco en el horno. La conversión era del 53 por ciento y el polímero así obtenido tenía una viscosidad inherente de 3,7. Se comprobó en base a cromatografía por gelopermeación, que el tamaño molecular medio expresado en número (A_n) es de 3996 Angstrom, el tamaño molecular del peso medio (A_w) es de 13300 Angstrom y la proporción de dispersión de 3,3.

378292



- 13.-

1

Ejemplos 3 - 6.

El procedimiento del Ejemplo 1 se repitió usando distintas proporciones de monómero a bicarbonato de potasio. La Tabla 1 detalla las cantidades de monómero y bicarbonato, la cantidad de destilado recogida y el tiempo y resultados de la polimerización.

5

Tabla 1

| Ejemplo | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 2-pirrolidona (ml) | 2960 | 2960 | 3000 | 3000 |
| Bicarbonato | KHCO ₃ | KHCO ₃ | KHCO ₃ | KHCO ₃ |
| Cantidad de bicarbonato (g) | 150 | 150 | 50 | 50 |
| Cantidad de destilado recogido (ml) | 1150 | 1150 | 500 | 500 |
| Tiempo de polimerización (hr) | 72 | 96 | 72 | 96 |
| Conversión (%) | 52 | 59 | 43 | 37 |
| Viscosidad inherente (dl/g) | 3,35 | 3,35 | 2,8 | 2,75 |

10

15

Ejemplo 7

20

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, con la excepción de que 1000 ml de 2-pirrolidona se usaron y 50 gramos de bicarbonato de rubidio se usaron en lugar de KHCO₃. Se recogieron 350 ml de destilado y el tiempo de polimerización era de 60 horas. Se obtuvo un polímero con una conversión del 73 por ciento teniendo una viscosidad inherente de 3,45. En base a cromatografía por gelopermeación, se comprobó que el número que expresa el tamaño molecular medio (An) era de 3,600 Angstrom, el tamaño molecular del peso medio (Aw) de 12.200 Angstrom, arrojando una proporción de dispersión de 3,40.

25

30

378292

6



- 14.-

1

Ejemplo 8

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, con la excepción de que usaron 1400 ml de 2-pirrolidona, y se usaron 50 gramos de bicarbonato de cesio en lugar de KHCO_3 . Se recogieron 580 ml de destilado, y el tiempo de polimerización era de 21 horas. El polímero se obtuvo con una conversión del 9 por ciento y el mismo tenía una viscosidad inherente de 2,70.

5

10

Ejemplo 9a

5 gramos de un polímero nylon-4 (muestra A) del arte anterior teniendo una viscosidad inherente de 2,0, preparado usando pirrolidonato potásico como catalizador y acetilpirrolidona como activador para la polimerización, se colocaron en un Indizador de Fusión Slocumb modificado para incluir una hilera de solamente un orificio en el fondo. Este polímero nylon-4 es típico de los mejores polímeros nylon-4 anteriormente disponibles para hilatura en estado fundido. El polímero fué calentado bajo presión a 270°C y mantenido durante un periodo de 4 minutos con el orificio de la hilera cerrado. Al cabo de este periodo, se abrió el orificio de la hilera, pero solamente unas pocas gotas de líquido salieron acompañadas por cantidades considerables de vapor. No pudo formarse fibra.

15

20

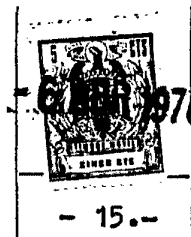
25

Ejemplo 9b

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 9a usando una muestra de 5 gramos de polímero nylon-4 (Muestra B) producido polimerizando 2-pirrolidona usando pirrolidonato

30

378292



1 potásico y dióxido de carbono como catalizador y teniendo
una viscosidad inherente de 3,1. Al cabo de los 4 minutos
de calentamiento a 270°C, se abrió el orificio de la hile-
ra y salió una hebra de fibra. La fibra siguió saliendo
5 durante 9,4 minutos cuando el total de la muestra de 5 gra-
mos había sido hilada en fibra.

Ejemplo 9c

10 Se siguió el procedimiento del Ejemplo 9a usando
una muestra de 5 gramos del polímero producido en el ejem-
plo 1. El tiempo de extrusión era de 8,3 minutos y la fibra
se formó fácilmente.

15 El ensayo arriba descrito efectuado en el Indiza-
dor de Fusión Slocumb somete el polímero nylon-4 a condicio-
nes de severidad drástica para nylon 4. Un polímero de ny-
lon-4 que puede pasar esta prueba siendo capaz de hilar fi-
bra después del calentamiento de 4 minutos a 270°C tiene
todas las propiedades necesarias para eliminar todas las
dificultades con las cuales se tropezaba en el pasado quan-
do se hilaba nylon-4 en estado fundido, Ha de notarse que
20 el nylon-4 del arte anterior (Muestra A5 se vaporizaba bajo
las condiciones de este ensayo. Los resultados de este en-
sayo se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 2

Reometría en Estado Fundido.

| <u>Muestra</u> | <u>Viscos. Inher. (dl/g)</u> | <u>Viscos. Fusión (pois.)</u> | <u>Tiempo</u> | <u>Extrusión. Tiempo (min)</u> | <u>Observaciones</u> |
|----------------|------------------------------|-------------------------------|---------------|--------------------------------|---------------------------|
| A | 2,0 | 200 | 270 | 2,8 | Imposible recoger fibras. |

30

378292



- 16.-

| | | | | | | |
|---|-----------|-----|------|-----|-----|------------------|
| 1 | B | 3,1 | 1050 | 270 | 9,4 | Fibras recogidas |
| | Ejemplo 1 | 3,0 | 870 | 270 | 8,3 | Fibras recogidas |

Ejemplo 10

5 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, con la excepción de que se usaron 1400 ml de 2-pirrolidona y se usaron 100 gramos de bicarbonato de sodio en lugar de KHCO_3 . Se recogieron 500 ml de destilado y el tiempo de polimerización era de 96 horas. El polímero se obtuvo con una conversión del 15 por ciento y el mismo tenía una viscosidad inherente de 1,1.

Ejemplo 11

15 Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1, con la excepción de que después de la etapa de destilación, se hace burbujear dióxido de carbono seco a través de la mezcla calentada hasta que la presión empieza a subir marcadamente. Entonces se interrumpe el flujo de dióxido de carbono y se rompe el vacío con nitrógeno seco. El contenido del frasco es enfriado a 50°C , aproximadamente, y transferido al horno de polimerización de acuerdo con el Ejemplo 1.

20 Al cabo de la polimerización, se recupera un polímero blanco, extruible en estado fundido con buen rendimiento y teniendo una proporción de dispersión inferior a 5.

Ejemplo 12a

25 De acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 12 de la Patente Estadounidense N° 2.907.755, 300 gramos de 2-pirrolidona y 26,4 gramos de bicarbonato potásico se colocaron en un frasco equipado para destilación en el vacío. El fras

30

378292



- 17.-

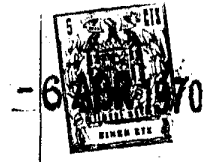
1 co fué evacuado a una presión de 5 mm de mercurio, aproxima-
damente, y el contenido del frasco fué calentado a una tem-
peratura de 114°C, aproximadamente. Se sacó el destilado
5 durante unos 15 minutos y 36,6 gramos de destilado fueron
recogidos. Se sangró nitrógeno en el frasco para llevar la
presión de vuelta a presión atmosférica. La temperatura del
contenido del frasco fué reducida a 100°C, aproximadamente,
y se sangró monóxido de carbono a través de la mezcla en el
10 frasco durante dos horas. La mezcla fué enfriada a tempera-
tura ambiente y el contenido del frasco transferido en cua-
tro botellas de polietileno. Las muestras 56 - 43A y 56 -
43C, fueron colocadas en un horno para polimerización a una
temperatura de 50°C, aproximadamente. Las muestras 56 - 43B
15 y 56 - 43D fueron dejadas a temperatura ambiente. La tempe-
ratura de polimerización usualmente utilizada de acuerdo con
el presente invento es de 50°C, y Ejemplo 12 de la Patente
Estadounidense utiliza la temperatura ambiente para la poli-
merización. La tabla 3 que sigue a continuación detalla los
20 resultados de la polimerización, pudiendo apreciarse que aún
después de un largo periodo de tiempo, tanto a 50°C como a
temperatura ambiente, se formó tan sólo material soluble en
agua, lo que indica un material de peso molecular sumamente
bajo. Un material soluble en agua es, desde luego, totalmen-
25 te inútil como material comercial y su viscosidad inherente
es tan baja que no puede ser medida usando los procedimien-
tos descriptos en la presente solicitud.

Ejemplo 12b

En comparación, 264 gramos de la misma partida de

30

378202



1 2-pirrolidona que se utilizó en el Ejemplo 12a y 25,4 gra-
mos de bicarbonato potásico se colocaron en un recipiente
equipado para destilación en el vacío, y se hizo vacío has-
ta que la presión en el frasco alcanzó 25 - 35 mm de mercu-
5 rio. La mezcla fué calentada bajo reflujo para mantener una
temperatura en el frasco de 145°C = 1°C durante 75 minutos,
aproximadamente, extrayéndose durante este tiempo el agua.
Entonces se interrumpió el calentamiento y el contenido del
frasco se enfrió a temperatura ambiente. Usando nitrógeno
10 seco, se llevó la presión en el frasco de vuelta a presión
atmosférica y el contenido del frasco se vertió en dos reci-
pientes de polietileno de polimerización, colocándose ambos
recipientes en un horno calentado a 50°C. Estos recipientes
se marcaron como Muestras 56 - 41A y 56 - 41B. Al final
15 de la polimerización en el horno a 50°C, según se indica
más abajo en la Tabla 3, las Muestras 56 - 41A y 56 - 41B
fueron sacadas del horno y tratadas como en el Ejemplo 1.
En ambos casos, se obtuvo un polímero blanco, extruible en
estado fundido con una proporción de dispersión inferior a
20 5, siendo la conversión y la viscosidad inherente las seña-
ladas en la Tabla 3 que sigue a continuación.

Tabla 3

| Muestras | Polimerización Temp. | Polimerización Tiempo (hrs.) | Conversión (%) | Viscosidad Inherente (dl/g) |
|-----------|-------------------------|---------------------------------|-------------------|-----------------------------------|
| 25 56-43A | 50°C | 22 | ** | ** |
| 56-43B | RT* | 22 | ** | ** |
| 56-43C | 50°C | 144 | ** | ** |
| 56-43D | RT* | 144 | ** | ** |

30

378292



- 19.-

1

Tabla 3 (Cont.)

| Muestras | Polimerización Temp. | Polimerización Tiempo (hrs.) | Conversión (%) | Viscosidad Inherente (dl/g) |
|----------|-------------------------|---------------------------------|-------------------|-----------------------------------|
| 56-41A | 50°C | 22 | 4 | 2,5 |
| 56-41B | 50°C | 144 | 18 | 2,8 |

5

* RT significa temperatura ambiente

** no pudo determinarse debido a la formación de material soluble en agua solamente.

10

N O T A . -

=====

15

La presente patente de invención, comprende las siguientes reivindicaciones:

20

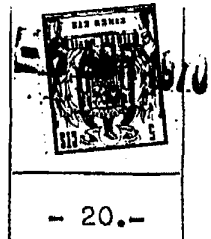
1.- Procedimiento para la producción de un nuevo polímero extruible en estado fundido de 2-pirrolidona, caracterizado por el hecho de calentar una mezcla de 2-pirrolidona y un catalizador de polimerización de bicarbonato de metal alcalino a una temperatura de por lo menos 120°C, aproximadamente, y luego polimerizar la 2-pirrolidona en presencia de dicho catalizador.

25

2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la mezcla de 2-pirrolidona y dicho bicarbonato de metal alcalino es calentada a una temperatura del orden de 120°C a 200°C durante 30 a 180 minutos.

30

378292



- 20.-

1

3.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que el calentamiento se efectúa a una temperatura del orden de 140°C a 160°C durante 45 a 120 minutos.

5

4.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que el calentamiento se efectúa a una temperatura del orden de 140°C a 150°C durante 60 a 90 minutos.

10

5.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, 2, 3 ó 4, caracterizado por el hecho de que dicha mezcla de 2-pirrolidona y dicho bicarbonato de metal alcalino es puesta en contacto con dióxido de carbono antes, durante o después de dicho calentamiento.

15

6.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, 2, 3 ó 4, caracterizado por el hecho de que el bicarbonato de metal alcalino es el único tipo de catalizador.

20

7.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 á 6, caracterizado por el hecho de que el bicarbonato de metal alcalino es bicarbonato sódico.

25

8.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 á 6, caracterizado por el hecho de que el bicarbonato de metal alcalino es bicarbonato sódico.

9.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 á 6, caracterizado por el hecho de

30

378292



- 21.-

1

que el bicarbonato de metal alcalino es bicarbonato de rubidio.

5

10.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 á 6, caracterizado por el hecho de que el bicarbonato de metal alcalino es bicarbonato de cesio.

10

11.- Procedimiento para la producción de un nuevo polímero extruible en estado fundido de 2-pirrolidona.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, la cual consta de veintiuna hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

15

Madrid, 6 de Abril de 1970.

CARLOS ROEB

20

25

30