

383372

-30

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>608</u>
SUBCLASE <u>F</u>

memoria descriptiva

CLASE DE REGISTRO

Una Patente de Invención, por veinte años en España:

NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE

Radiation Research Corporation
- sociedad norteamericana -

RESIDENCIA Y DOMICILIO

Stamford, Conn. 06907 (U.S.A.)
649 Hope Street .

OBJETO

" Procedimiento para la producción de un polímero de 2-pirrolidona ".

INVENTOR :

Carl E. Barnes (nacionalidad norteamericana).

X

MC/.

383372

3 SEP

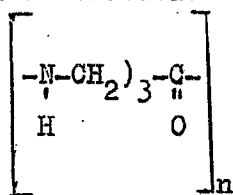


- 1.-

1 El presente invento se refiere a la polimerización de 2-pirrolidona.

5 Ya se han expuesto anteriormente métodos para la polimerización de 2-pirrolidona para formar polipirrolidona, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos nº 2.638.958 y 2.891.038. En general, estos métodos comprenden la polimerización de 2-pirrolidona, en presencia de un catalizador alcalino de polimerización, si se desea con un activador.

10 El polímero formado de 2-pirrolidona, se cree que es una poliamida lineal, que ha llegado a conocerse como nylon-4, teniendo la estructura:



15 El polímero puede ser conformado en cintas, películas, artículos moldeados y fibras. A causa de sus propiedades hidrófilas, que se asemejan mucho a las del algodón y de la seda, la fibra de nylon-4 se ha reconocido hace mucho tiempo, que tiene un gran potencial comercial. Por ejemplo, las telas hechas de nylon-4, en contraste con otras fibras sintéticas disponibles al presente, son fácilmente teñidas como el algodón; pueden plancharse a las temperaturas del algodón; pueden disipar rápidamente cargas estáticas; y, en particular, poseen la comodidad del algodón y de la lana.

20 La fibra de nylon-4, no se ha fabricado nunca comercialmente, sin embargo, principalmente porque los esfuerzos para fabricar la fibra por el económico método de hilado de fusión han tropezado con fallos casi universales. Como

30

383372



- 2.-

1 se ha expuesto en la Patente de los Estados Unidos nº 3.076.
774, por ejemplo, las altas temperaturas requeridas para el
proceso de hilado de fusión, han dado por resultado la des-
composición del polímero y, aparte de bajos rendimientos, la
5 calidad de la fibra hilada fundida ha sido inferior. Por
consiguiente, ha sido necesario acudir, bien sea a métodos
de hilado en seco y en húmedo empleando una solución del po-
límero en un disolvente adecuado. Los disolventes para ny-
lon-4 son frecuentemente costosos y los sistemas de recupe-
10 ración son caros. El resultado ha sido que, aún cuando el
nylon-4 es potencialmente de bajo coste, las fibras hechas
de solución han sido de calidad pobre o prohibitivamente
caras.

15 Es un objeto del presente invento procurar políme-
ros de 2-pirrolidona, que pueden convertirse en artículos
conformados útiles, tales como fibras, filamentos, barras,
cerdas, películas, cintas y semejantes, por el económico
método de extrusión de fusión.

20 Otro objeto de este invento es procurar polímeros
de 2-pirrolidona, que retengan sus propiedades deseables
después de la extrusión de fusión.

25 Otro objeto del invento es procurar un polímero
blanco de 2-pirrolidona, que pueda ser sometido a extrusión
de fusión.

30 Todavía otro objeto del invento es procurar un po-
límero de alto peso molecular, teniendo una estrecha distri-
bución de peso molecular, sustancialmente libre de material
perjudicial de bajo peso molecular.

383372



- 3.-

1 Otros objetos y ventajas del invento resultarán
aparentes por la descripción del mismo, que sigue a conti-
nuación.

5 En general, los objetos del invento son puestos
en práctica procurando un nuevo polímero de 2-pirrolidona,
que tiene un régimen de dispersidad de no más de alrededor
de 5. El régimen de dispersidad es la proporción del peso
molecular medio de peso (M_w) al número medio de peso molecu-
lar (M_n). El régimen de dispersidad puede ser calculado di-
10 vidiendo el tamaño molecular medio de peso (A_w) por el tama-
ño molecular medio de números (A_n). Una clase preferida de
polímeros tiene una proporción de dispersidad de no más de
5 y una viscosidad inherente desde alrededor de 3 hasta al-
rededor de 5,

15 Se ha hallado que polímeros de 2-pirrolidona, te-
niendo una proporción de dispersidad de no más de alrededor
de 5, son capaces de hilarse por fusión en fibras de la ca-
lidad más fina, mientras que los polímeros de la técnica
anterior, que tenían proporciones de dispersidad con gran
20 exceso sobre 5, generalmente no podían hilarse por fusión.
También se ha hallado que las curvas de distribución de pe-
so molecular de estos nuevos polímeros tienen la forma de
la típica curva de distribución de Gauss.

25 Los polímeros de 2-pirrolidona del presente inven-
to tienen una proporción de dispersidad de no más de alrede-
dor de 5, por ejemplo, 2,5 a 3,5. Adicionalmente, los polí-
meros de 2-pirrolidona del presente invento, característica-
mente tienen una viscosidad inherente de por lo menos alre-

30

383372



38

- 4.-

1 dor de 2, es decir por lo menos alrededor de 2,5 y alcanzan
hasta alrededor de 8, llegando hasta alrededor de 10 decili-
tros por gramo, mientras que los polímeros de la técnica an-
terior no han alcanzado viscosidades tan altas. Los políme-
5 ros del presente invento tienen un alcance preferido de vis-
cosidad inherente desde alrededor de 3 hasta alrededor de 5.

Los polímeros de 2-pirrolidona del presente inven-
to muestran un incremento marcado en estabilidad térmica, en
comparación con los polímeros de la técnica anterior, lo que
10 es particularmente importante en la formación de fibras por
extrusión de fusión.

La primera patente de Estados Unidos describiendo
polímeros de 2-pirrolidona se expidió en 1953. Mientras que
los polímeros de 2-pirrolidina han sido extensamente investi-
15 gados desde entonces, nunca ha existido una descripción de
polímeros de 2-pirrolidona, teniendo las características de
los nuevos polímeros del presente invento.

Por ejemplo, los polímeros de la técnica anterior
de 2-pirrolidona característicamente tienen curvas sesgadas
20 de distribución de peso molecular, debido a una considerable
cantidad de polímeros de bajo peso molecular presentes.
Este alcance indeseable en el tamaño molecular está indicado
por proporciones de dispersidad desusadamente altas, M_w/M_n ,
que para los polímeros de la técnica anterior se extienden
25 desde alrededor de 15 hasta 70.

Estas propiedades están en contraste marcado con
aquellas de los polímeros formadores de fibras, que ahora
se encuentran en uso comercial, tales como nylon-6, nylon-6,6,

30

383372



- 5.-

1 poliésteres, etc. todos los cuales tienen curvas de distribución de peso molecular de Gauss y proporciones de dispersidad, que oscilan entre alrededor de 2,0 a 4,0.

5 Aunque no se desea quedar sujeto a una teoría, se cree que una de las razones para que los polímeros de 2-pirrolidona, previamente conocidos, fueran más difíciles de someter a extrusión de fusión, si es que esto era posible en absoluto, para formar películas o fibras, era la presencia de cantidades excesivas de especies de bajo peso molecular. No obstante a los intentos de estabilización utilizando "grupos terminales" especiales, estas especies de bajo peso molecular se despolimerizan fácilmente a las temperaturas empleadas en extrusión de fusión, causando la formación de productos de degradación, que actúan de disolventes para cualquier fracción de peso molecular más alto, que pudiera estar presente, haciendo por ello difícil o imposibles la operación de extrusión de fusión.

15 El nuevo polímero de 2-pirrolidona del presente invento tiene una estrecha distribución de peso molecular, generalmente con especies de alto peso molecular presentes y sustancialmente sin estar presente nada del material de bajo peso molecular, y se ha hallado que el nuevo polímero según el invento es idealmente adecuado para la extrusión de fusión en películas o fibras. El nuevo polímero del invento también puede usarse como polvo para moldear. Los artículos moldeados, hechos del nuevo polímero del invento, bien sea productos moldeados, películas o fibras, muestran características de resistencia grandemente mejoradas, rete-

20
25
30

383372

-3



- 6.-

1 niendo al mismo tiempo las otras características de propiedades físicas superiores de los polímeros de 2-pirrolidona.

5 También es una característica del nuevo polímero según el invento que, mientras que el peso molecular del polímero es marcadamente incrementado, es todavía un polímero blanco, que cumple las más elevadas normas de blancura. Esto es efectivamente notable, puesto que los intentos de la técnica anterior para obtener polímero de alto peso molecular, usualmente producían un polímero de nylon-4, amarillento o decolorado de otro modo. Otro aspecto notable del presente invento es que el alto peso molecular y el color blanco se obtienen consistentemente, haciendo por ello posible, por primera vez, la producción de polímero de nylon-4, hilable a fusión.

15 El nuevo polímero según el invento puede prepararse se polimerizando 2-pirrolidona, usando un catalizador alcalino de polimerización en presencia de CO_2 . Por ejemplo, puede efectuarse la polimerización haciendo burbujear CO_2 a través de una mezcla de 2-pirrolidona y una sal de metal de álcali de 2-pirrolidona, por ejemplo, pirrolidonato de sodio o potasio, funcionando el pirrolidonato de metal de álcali como un catalizador alcalino de polimerización.

25 El nuevo polímero del invento también puede ser separado haciendo reaccionar CO_2 con la sal de metal de álcali de 2-pirrolidona para formar un aducto de CO_2 y el pirrolidonato de metal de álcali y después polimerizando el monómero de 2-pirrolidona en presencia del aducto.

30 La técnica no ha considerado el bióxido de carbono

383372



- 7.-

1 para que pudiera ser un "activador" para la polimerización
de 2-pirrolidona, y aunque virtualmente cada compuesto conte
niendo oxígeno ha sido propuesto como un activador, jamás
5 ha habido una propuesta para usar bióxido de carbono en la
polimerización de 2-pirrolidona. En efecto, mientras que la
patente de Estados Unidos nº 2,907.755 proponía el uso de
monóxido de carbono como un co-catalizador (activador) en la
polimerización de 2-pirrolidona, la misma no menciona ningún
10 otro compuesto, que pueda ser usado para activar el catali-
zador.

El dióxido de carbono ha sido usado como un activa
dor o como co-catalizador en la polimerización de lactamos,
teniendo 6 o más átomos de carbono en el anillo, en presen-
15 cia de metales de álcali, particularmente metal de sodio,
como catalizador. Véase, por ejemplo, S. Chrzczonowicz y B.
Ostaszewski, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim. 13 (2)
85-8 (1965) que describe la polimerización de zeta-enantolac
tamo en presencia, bien sea de dióxido de carbono o de un lac
20 tamo de acilo como activador. Véase también Mezhdunar, Sim-
posium P. Makromolekul, Khim., Dokl, Moscow 1960, Sekteiya
2, 497 - 503, en que Chrzczonowicz y otros describen la po-
limerización de caprilolactamo, enantolactamo y caprolactamo
usando metal de sodio y dióxido de carbono. Basándose en
25 este trabajo, la patente británica 1.060.747 describe la po-
limerización de laurilolactamo en presencia de metal de sodio
y dióxido de carbono. Sin embargo, jamás ha existido una
propuesta de un polímero de 2-pirrolidona, que tenga la es-
trecha distribución de peso molecular del polímero del presen
30

383372



- 8.-

1 te invento. Además, existe un número de patentes, que re-
quieren que el dióxido de carbono sea deliberadamente exclu-
do de la polimerización de 2-pirrolidona. Véase por ejem-
plo, Ejemplo 1 y otros Ejemplos de la patente de Estados Uni-
5 dos 3.158.589. Aunque no es deseable quedar limitado a nin-
guna teoría para el presente invento, no obstante parece ser
que el prejuicio contra el uso de dióxido de carbono en la
polimerización de 2-pirrolidona fué porque se creía que te-
nía un efecto perjudicial sobre el catalizador.

10 Como se ha indicado arriba, la polimerización de
2-pirrolidona se ejecuta usando un catalizador alcalino de
polimerización en presencia de CO_2 . Las condiciones de reac-
ción para la polimerización de 2-pirrolidona son esencial-
15 mente las mismas que aquellas ya descritas en la técnica an-
terior. En general, puede polimerizarse el monómero de 2-
pirrolidona a una temperatura desde alrededor de 10°C hasta
alrededor de 100°C, preferentemente de 25°C a 70°C y más
preferentemente de 25°C a 60°C bajo una presión, que va desde
20 la subatmósferica a la superatmosférica en presencia del
catalizador alcalino de polimerización. Puede usarse polime-
rización a granel o polimerización de suspensión. Una téc-
nica utilizando un no-disolvente anhidro, tal como un hidro-
carburo, es adecuado según se describe en la patente de Es-
tados Unidos 2.739.559.

25 El catalizador puede ser un catalizador alcalino
para polimerizar 2-pirrolidona, tal como aquellos descritos
en la antes mencionada patente de Estados Unidos 2.638.463
excepto que aquí no se usan los metales de álcali o cualquier

30

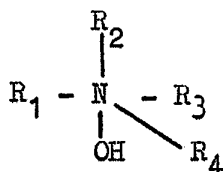
383372



- 9.-

1 otro agente, que pudiera reducir el sensible anillo de 2-
pirrolidona, introduciendo por ello impurezas, que pudieran
ser nocivas para la reacción de polimerización. Los catali-
zadores adecuados son derivados de metales de álcali, por
5 ejemplo, los hidruros, hidróxidos y óxidos de los metales
de álcali. Los alcoholatos de metales de álcali, tales co-
mo metilato de sodio, también pueden usarse con buenos resul-
tados.

10 En adición, pueden usarse como catalizadores, los
óxidos e hidróxidos de los metales alcalino térreos, por
ejemplo, calcio y bario. También pueden usarse compuestos
metálicos orgánicos, preferentemente aquellos que son fuer-
tamente básicos, tales como los alquilos de litio, potasio
15 y sodio, por ejemplo, butil litio, y los arilos de los meta-
les de álcali, tales como sodio fenilo y sodio amida. El
catalizador puede ser una base cuaternaria de amonio, como
se describe en la patente de Estados Unidos nº 2.973.343
de la fórmula:



25 en que R_1 , R_2 y R_3 son radicales de alquilo inferior y R_4
es un radical de alquilo, arilo o aralquilo. Además, como
se ha mencionado anteriormente, el catalizador puede ser un
hidruro de metal de álcali, tal como hidruro de sodio, como
se describe en la patente de Estados Unidos 3.075.953.
Mientras que los derivados de metal de álcali pueden usarse
30 en ciertos casos, muchos de ellos son indeseables. Por ejem

383372



- 10. -

1 plo, los carbonatos de metal de álcali, así como los hidró-
xidos de metal alcalino térreo tienden a ser insolubles en
ciertos casos, muchos de ellos son indeseables. Por ejemplo,
5 los carbonatos de metal de álcali, así como los hidróxidos
de metal alcalino térreo tienden a ser insolubles y por esta
razón son indeseables. El hidróxido de litio (monohidrato)
también es insoluble en 2-pirrolidona.

10 El catalizador puede ser usado en una cantidad de
0,5 a 50% de peso, basado en el monómero de 2-pirrolidona,
preferentemente de 5 a 30% de peso, más preferentemente de
8 a 20% de peso.

15 Las proporciones preferidas de CO_2 y catalizador
de polimerización se han encontrado que son de alrededor de
2 moles del catalizador por mol de CO_2 . La temperatura, a
la cual se añade el CO_2 al catalizador, puede variarse amplia-
mente, habiéndose obtenido buenos resultados a temperaturas
que iban desde 18°C (aproximadamente el punto de congelación
de la solución del catalizador en monómero) hasta 130°C o
20 más.

25 El catalizador preferido es la sal de metal de ál-
cali de 2-pirrolidona, por ejemplo, pirrolidonato de sodio
o potasio. Cuando se hace burbujear CO_2 a través de una mez-
cla de reacción de monómero de 2-pirrolidona y del cataliza-
dor de pirrolidonato de metal de álcali, se forma un aducto
de CO_2 y pirrolidonato de metal de álcali. Se ha hallado que
este aducto puede ser usado en la polimerización sin que es-
té presente un exceso de pirrolidonato de metal de álcali,
aunque se prefiere un ligero exceso.

30

383372



- 11.-

1 El aducto es preferentemente formado haciendo bur-
bujear CO_2 a través de una solución del pirrolidonato del
metal de álcali en 2-pirrolidona, hasta que ya no sea absor-
5 bido el CO_2 . Esto puede determinarse convenientemente obser-
vando la presión sobre la solución del pirrolidonato de me-
tal de álcali en una cámara confinada. Mientras el CO_2 está
siendo absorbido, el mismo está reaccionando con el pirro-
lidonato y la presión permanece constante. Cuando deja de
10 ser absorbido el CO_2 , la presión aumenta rápidamente debido
al rápido desarrollo del CO_2 introducido en el sistema.

Se ha encontrado que la polimerización se ejecuta
óptimamente, poniendo en contacto el monómero de 2-pirrolido-
na con pirrolidonato de metal de álcali y CO_2 , en la propor-
15 ción de medio mol de CO_2 por mol de pirrolidonato de metal
de álcali, aunque puede usarse más o menos CO_2 . Si se usan
mayores cantidades de CO_2 , por ejemplo, más de medio mol de
 CO_2 por mol de pirrolidonato de metal de álcali, el CO_2 adi-
cional no es absorbido y la mezcla de reacción, que debe ser
20 polimerizada, comprenderá monómero de 2-pirrolidona y aducto
de CO_2 -pirrolidonato de metal de álcali. El CO_2 no absorbi-
do, simplemente burbujeará a través del líquido y aumentará
la presión encima del líquido. Si se usan menores cantidades
 CO_2 por ejemplo, 2 moles de pirrolidonato de metal de álcali
25 por 0,5 moles de CO_2 , entonces la mezcla de reacción compren-
derá monómero de 2-pirrolidona, pirrolidonato de metal de ál-
cali y el aducto de CO_2 -pirrolidonato de metal de álcali.
Los mejores resultados se obtienen en general deteniendo la

383372



- 12.-

1 adición de CO_2 justamente poco antes de la saturación abso-
luta, aunque esto no es esencial. Se obtienen buenos resul-
tados usando algo menos de $1/2$ mol de CO_2 por mol de pirro-
lidonato de metal de álcali, en una proporción tal como de
5 $1/4$ a $3/8$ de mol de CO_2 por mol del pirrolidonato. En todo
caso la mezcla de reacción se coloca después en un recipiente
de polimerización para polimerizar el monómero con o sin ul-
terior adición de CO_2 .

10 Si se desea, la reacción entre CO_2 y pirrolidonato
de metal de álcali puede ejecutarse antes del contacto con
la masa de monómero de 2-pirrolidona.

15 Al presente se prefiere efectuar la polimerización
de 2-pirrolidona de la manera siguiente. Primero, el monó-
mero de 2-pirrolidona se hace reaccionar por un hidróxido
de metal de álcali, preferentemente NaOH o KOH , separándose
el agua formada en la reacción por destilación con el fin
de formar en el mismo lugar una solución estrictamente anhi-
dra de sal de metal de álcali de la 2-pirrolidona, en la 2-
20 pirrolidona que debe polimerizarse. En lugar del hidróxido
de metal de álcali puede formarse el pirrolidonato de metal
de álcali usando un alcoholato de metal de álcali, preferen-
temente NaOCH_3 o KOCH_3 , para formar una solución de pirroli-
donato de metal de álcali en en 2-pirrolidona. Puede usarse
25 cualquier fuente de metal de álcali para formar el pirroli-
donato, a condición de que no se formen indeseados productos
secundarios y que no se destruya el sensible anillo de pirro-
lidona. Son productos secundarios indeseados aquellos que
actúan como inhibidores de polimerización. El metal de sodio

30



383372

- 13.-

1 es un ejemplo de una fuente de metal de álcali que no debe-
ría usarse. Después de separar agua de la mezcla de reacción
se hace burbujear CO_2 a través de la misma para en el mismo
5 lugar el aducto de metal de álcali de pirrolidonato $-\text{CO}_2$,
comenzando por ello la polimerización. Si se desea, puede
añadirse monómero de 2-pirrolidona adicional a la solución
de pirrolidonato de metal de álcali antes de la introducción
del CO_2 .

10 Adecuadamente, el monómero de 2-pirrolidona se pon-
drá en contacto con 0,01 a 10% de peso de CO_2 basado en el
peso del monómero de 2-pirrolidona. Las cantidades preferi-
das al presente son de 0,2 a 6% de peso, basado en el peso
de la 2-pirrolidona, mientras que de 0,5 a 5% de peso son
15 las cantidades más preferidas.

Preferentemente la concentración de aducto de pirro-
lidonato de metal de álcali $-\text{CO}_2$ se ajusta para equivaler apro-
ximadamente a 1 mol del aducto o para 10 moles de 2-pirroli-
dona, aunque dará buenos resultados una considerable varia-
20 ción respecto a esta concentración. También podrán hacerse
desviaciones usando menos CO_2 de lo necesario para saturar
la sal de metal de álcali formada. Por ejemplo, si el equi-
valente de 56 gramos de KOH al 100% (1 mol) se añade, por
ejemplo, a 1373 gramos de 2-pirrolidona y 400 gramos del mo-
25 nómero separado por destilación para eliminar el agua forma-
da por la reacción de KOH, para formar la sal de potasio de
2-pirrolidona, quedará un peso total de 973 gramos (1 mol)
del 2-pirrolidonato de potasio, disuelto en alrededor de 850
gramos (10 moles) de 2-pirrolidona. Se obtendrán resultados

383372



1 satisfactorios si se añaden 1/2 mol de CO₂ (22 gramos u 11,2
litros) para saturar la solución, formando así el aducto de
pirrolidonato de potasio -CO₂ dejando muy poco o ningún pi-
rrolidonato de potasio. También se obtendrán buenos resul-
5 tados, si se añaden solamente 8 gramos (4.000 cc) de CO₂.

Cantidades menores de CO₂ dan por resultado tiempos de poli-
merización más lentos, mientras que cantidades mayores de
hasta aproximadamente 15 ó 20 gramos dan por resultado gra-
dos incrementados de polimerización. Mayores cantidades
10 de CO₂ también tienden a formar polímeros, teniendo más al-
tas viscosidades de solución.

Se prefiere utilizar el catalizador de polimeriza-
ción con dióxido de carbono como único activador de polimeri-
zación, aunque pueden usarse otros activadores de polimeri-
zación con dióxido de carbono. Cuando se hace esto, se for-
man polímeros teniendo curvas de distribución de peso molecu-
lar bilobal, causando el dióxido de carbono la formación de
una punta en el área de alto peso molecular de una curva de
15 distribución de peso molecular y causando el otro activador
la formación de una punta en el área de peso molecular infe-
rior.

Otros activadores, que pueden usarse junto con dió-
xido de carbono, son los compuestos de acilo, discutidos en
la antes mencionada patente de Estados Unidos nº 2.809.958,
tales como peróxidos orgánicos de acilo, anhídridos de ácido
carboxílico, lactonas, lacturos, derivados N-acilo de lacta-
mos, haluros de acilo, y ésteres de alcohol de ácidos carbo-
25 xílicos.

30

383372



- 15.-

1 En adición pueden usarse cualesquiera de los si -
guientes activadores:

	<u>Activador</u>	<u>Descrito en la patente de Estados Unidos.</u>
5	Disulfuro de carbono	2.912.415
	Amidas secundarias N-sustituidas	3.016.366
	Cloruro cianúrico	3.022.274
	Isocianatos orgánicos	3.028.369
10	Adipimida	3.033.831
	N-iminopirrolidonas	3.040.004
	N-monocarbonil pirrolidona y amida ácida orgánica	3.042.659
	Carbonilo aromático y amida ácida orgánica	3.060,153
15	Cloro, bromo, N-bromo pirrolidona o N-cloro pirrolidona	3.061.593
	NO ₂ o nitrito orgánico	3.069.392
	P ₂ O ₅ y otros óxidos o elementos del grupo V	3.135.719
	Ureas N,N-disustituidas	3.148.174
20	Haluros y oxihaluros de azufre y fósforo	3.158.589
	Oxidos del grupo VI de elementos	3.174.951
	Halosilanos	3.180.855
25	Dicloruro bencenofosforoso, oxidocloruro de bencenofosforoso, tricloruro fosforoso, cloruro de tionilo	3.210.324.

30 Cuando se desée usar uno de estos activadores, junto con CO₂ es preferible usar acetilpirrolidona, adipildipirrolidona o fenilisocianato. Cuando se emplee, el activador

383372-3



1 podrá ser usado en una cantidad desde 0,001 a 25% de peso, basado en el monómero de 2-pirrolidona, preferentemente de 0,01 a 5% de peso, más preferentemente de 0,1 a 3% de peso.

5 Sin tener en cuenta el método usado para la polimerización, es importante efectuar la polimerización con sustancial ausencia de agua. También es indeseable el oxígeno molecular, particularmente durante la preparación de pirrolidonato de metal de álcali, puesto que cantidades excesivas tienden a dar a la solución de catalizador un color amarillo, que puede ser transmitido al polímero. Esto es especialmente crítico, cuando se emplean activadores distintos al CO₂ junto con el CO₂. Por lo tanto, es deseable adoptar algunas precauciones para excluir excesivas cantidades de aire, aunque esto no es crítico, cuando se use CO₂ como único activador después de haberse preparado la mezcla de polimerización. La principal razón para excluir aire es mantener fuera la humedad.

15
20 Es preferible que el monómero de 2-pirrolidona esté purificado, por ejemplo, por destilación fraccional a presión reducida o por recristalización o una combinación de ambos. La destilación a alrededor de 80° hasta 150°C a presión reducida, tal como desde aproximadamente 0,5 hasta alrededor de 50 mm Hg. se ha encontrado adecuada.

25 Una técnica de purificación preferida y una que fué usada en los siguientes experimentos A y ejemplos, es como sigue. 2-pirrolidona, comercialmente disponible, se somete a hidrólisis cáustica acuosa para hidrolizar impurezas, tales como amidas y ésteres y principalmente para hidro

30

383372



- 17.-

1 lizar cualesquiera amidas de 1,4-diaminobutano. Se han obten
nido buenos resultados usando 20 gramos de hidróxido de pota
sio (grado reactivo) y 100 g de agua por litro de 2-pirroli-
5 dona. La mezcla se hierve a reflujo durante 15 minutos hasta
24 horas, preferentemente de 8 a 12 horas y después se recu-
pera el destilado.

10 El destilado es tratado con ácido (5 centímetros
cúbicos) de ácido fosfórico por litro de destilado fueron em-
pleados) y se destila, y el nuevo destilado es tratado con
cáustico (por ejemplo, 20 gramos de bolitas de KOH por litro)
y se destila otra vez. Esta destilación final desde el cáua-
tico elimina cualquier ácido fosfórico u óxido, que hubiera
15 podido traspasarse desde la destilación precedente. La in-
clusión de una etapa de recristalización antes de la destila-
ción final desde el cáustico es aún mas eficaz, pero esto no
se hizo en el monómero usado en los Ejemplos.

20 Los siguientes ejemplos específicos están destina-
dos a ilustrar el invento más detalladamente, pero no deben
limitar su alcance.

Los ejemplos se refieren a los dibujos, en que:

La figura 1 es un gráfico inscribiendo la pérdida
de peso respecto a la temperatura para los polímeros de los
experimentos B y del ejemplo 3;

25 la figura 2 es un gráfico inscribiendo la pérdida
de peso a 275°C contra el tiempo para los polímeros del expe-
rimento B y ejemplo 3;

la figura 3A muestra un termograma diferencial del
polímero del ejemplo ;

30



1 la figura 3B muestra un termograma diferencial del
polímero del experimento B;

Experimento A

5 Este ilustra el efecto de realizar la polimeriza-
ción de 2-pirrolidona sin la adición de CO_2 .

1150 gramos (13 moles) fueron polimerizados como
sigue:

810 gramos de 2-pirrolidona purificada se coloca-
ron en un matraz equipado para destilación al vacío y se añe-
dieron 33 gramos de bolitas de hidróxido de potasio de 85%
de ensayo (0,5 moles). El matraz fué lavado con nitrógeno
seco, colocado a presión reducida y después se pasaron por
destilación 230 cc (255 gramos) de 2-pirrolidona para elimi-
nar el agua formada por la reacción del hidróxido de potasio
con la 2-pirrolidona para formar la sal de potasio.

El vacío fué interrumpido con nitrógeno seco y la
solución después fué transferida estando todavía caliente
(para reducir al mínimo la absorción de humedad) a un reci-
piente de polimerización y se cerró herméticamente. Después
se dejó enfriar hasta cerca de la temperatura ambiente. Du-
rante el periodo de refrigeración, la solución originalmente
incolora, conteniendo la sal de potasio, desarrolló un color
amarillo pálido, que se supone que se debe al muy breve con-
tacto con el aire durante la transferencia.

25 Cuando la solución de sal de potasio estuvo fría,
se añadió a la misma una solución de 12,7 gramos (0,1 moles)
de pirrolidina de acetilo, disuelta en 550 gramos de 2-pirro-
lidona seca purificada. El recipiente fué sacudido inmedia-

383372-3 SEP 1950



1

tamente para asegurar una mezcla rápida y en un periodo de 3 minutos la mezcla resultó nubosa y se fraguó para formar un gel firme. (Un monómero menos puro puede requerir más tiempo para alcanzar el estado de gel).

5

Después de estar en un horno mantenido a 45 - 55°C durante 4 días, la torta sólida fué extraída desde el recipiente de polimerización, se dividió en piezas menores y se colocó en un mezclador de Warig con agua. Después de 5 - 10 minutos de agitación, el polímero pulverulento fué lavado con agua, hasta que quedó libre de álcali y después se secó en un horno de vacío. La viscosidad inherente de una solución al 1% en m-cresol fué de 1,8 decilitros por gramo. Fallaron los intentos para hilar este polímero, puesto que fué tan fluido al derretirse, que goteó fuera de la hilera y no formó filamentos.

10

15

20

Una muestra del polímero seco fué analizada por cromatografía de permeación de gel, usando m-cresol como disolvente. En esta relación el polímero fué disuelto en m-cresol después de calentar la mezcla de polímero y m-cresol durante alrededor de 40 minutos a 150°C (la curva de permeación de gel no indicó degradación como resultado de este procedimiento). La distribución de peso molecular se encontró que era la siguiente:

25

<u>Cuentas</u>	<u>Altura</u>	<u>Longitud de cadena (Å)</u>	<u>% de peso acumu-</u> <u>-lativo.</u>
12	1	350,000	100
13	1.5	180,000	99
14	2.5	85,000	97

30

383372



- 20.-

1	15	6	42,000	94
	16	7.5	21,000	87
	17	8	10,000	78
	18	7.5	5,000	69
5	19	6	2,500	60
	20	7	1,200	53
	21	10	600	44
	22	12.5	290	33
10	23	8	144	18
	24	4	56	8
	25	3	19	4

El tamaño medio de número molecular (A_n) fué de 237 Anstroms y el tamaño medio de peso molecular (A_w) fué de 16496 Anstroms, la proporción de dispersidad (M_w/M_n) siendo 69,44. Los datos en la tabla pueden inscribirse como una curva y cuando se haga esto puede verse fácilmente la amplia distribución indicada por la muy alta proporción de dispersidad $M_w/M_n = 69,44$.

Experimento B

Este experimento fué ejecutado exactamente como el experimento A con la excepción de que se dejó permanecer la mezcla de polimerización en el horno a $45 - 55^{\circ}C$ durante un periodo de siete dias. El polímero obtenido en este experimento fué encontrado teniendo una viscosidad inherente de 2.1. Por cromatografía de permeación de gel se determinó el tamaño medio de número molecular siendo 128 \AA y el tamaño medio de peso molecular fué de 2472 \AA° . La proporción M_w/M_n fué de 19,16.

30

383372



- 21.-

1 Se halló que este material podía ser hilado por
fusión sólo si se adoptaban precauciones especiales para re-
ducir al mínimo el tiempo de permanencia, hilando a un ele-
vado grado de velocidad. Pudieron formarse filamentos bajo
5 estas condiciones, aunque ocurrió considerable degradación.
Las fibras resultantes tuvieron propiedades inferiores, es-
pecialmente baja resistencia tensil (2,5 g/d) sería filibra-
ción y pobre resistencia en húmedo, particularmente en agua
caliente.

10 Experimento C

Este experimento demuestra los resultados insatis-
factorios obtenidos cuando se polimeriza 2-pirrolidona usan-
do metal de sodio y CO₂.

15 200 gramos (2,35 moles) de pirrolidina seca, puri-
ficaron (tomada del mismo lote usado en el Ejemplo 4) se co-
locaron en un matraz de 500 mililitros, equipado con un tubo
de admisión de gas, así como conexiones a un manómetro y a
una bomba de vacío. Se añadieron 5,7 gramos, (0,25 moles)
20 de metal de sodio, recientemente cortado en pequeñas piezas
y se introdujo inmediatamente nitrógeno seco a través del tu-
bo de admisión de gas, tanto para agitar las piezas de sodio
como para evitar el contacto con aire y humedad. Se tuvo
cuidado para mantener la temperatura de la mezcla entre 35°
25 y 40°C, mientras estuvo reaccionando el sodio. La experien-
cia ha demostrado que a temperaturas más elevadas la reacción
se hizo vigorosa, causando recalentamiento local, la fusión
del sodio y subsiguiente carbonización del monómero en la
vecindad del metal.

30

383372



- 22.-

1 La reacción continuó constantemente con evolución de gas de hidrógeno durante un periodo de 7 horas, después de cuyo tiempo se había disuelto todo el sodio, indicando que había reaccionado para formar pirrolidonato de sodio.

5 La conexión al tubo de admisión del gas se cambió entonces a un suministro de dióxido de carbono seco, la presión se rebajó a 30 mm de mercurio y se admitió el gas. 2500 cc (0,13 moles) del dióxido de carbono se añadieron y, al final de la adición, la presión era todavía de 30 mm de Hg, indicando que todo el gas había sido absorbido. Después se añadió nitrógeno seco para llevar la presión a 10 mm Hg por encima de la atmosférica y el contenido del matraz fué transferido a un recipiente de polimerización. Se tapó el recipiente, colocó en un horno mantenido a 55°C durante un periodo de 7 días. Al final de este tiempo la mezcla quedó en forma de un gel, que fué filtrado y el sólido lavado con agua hasta que estuvo libre de álcali y después fué secado en un horno de vacío. El rendimiento fué de 6,4 gramos ó 3,2%. La viscosidad inherente de una solución al 10% en ácido fórmico se halló que era de 0,90. Por cromatografía de permeación de gel el tamaño medio del número molecular (An) se encontró que era de 179 Å y el tamaño medio de peso molecular (Aw) se halló que era de 176 Å. La proporción de dispersidad, Mw/Mn fué de 15,45. Este polímero era completamente insatisfactorio para la hilatura de fusión.

Los siguientes ejemplos ilustran el presente invento.

Ejemplo 1

30

383372



- 23.-

1 Este ejemplo fué puesto en práctica exactamente
como el experimento descrito en el Experimento A con la ex-
cepción de que, mientras que la solución de la 2-pirrolido-
na de potasio seca era todavía caliente e inmediatamente
5 después de haberse destilado los 230 cc de la 2-pirrolidona,
para asegurar sequedad, se introdujeron aproximadamente 500
cc de gas seco de CO_2 (igual aproximadamente a 1 gramo) den-
tro del recipiente de destilación por vaciado para suprimir
todo el nitrógeno y después de admitir el CO_2 . Después se
10 dejó enfriar la solución a temperatura ambiente bajo la at-
mósfera de CO_2 . Cuando estuvo frío, el nitrógeno seco fué
entonces admitido para hacer que la presión volviera a ser
igual a la de la atmósfera y después se siguieron de nuevo
los procedimientos del Experimento A.
15

El polímero obtenido de este experimento tenía una
viscosidad inherente de 2,0, usando m-cresol como disolvente.
Era mucho más ligero en su color, que el polímero formado
según se había descrito en el Experimento A. Se encontró
20 que este producto podía hilarse por fusión bastante bien con
alguna degradación, pero se formaron fibras teniendo buena
tenacidad. A un régimen de tracción de 4,0 la tenacidad de
las fibras hechas de este polímero fué de 3,3 g/d; el alarga-
miento de la rotura fué de 91%; el módulo inicial fué de 23
25 g/d; la sollicitación de dilatación fué de 4 g/d y el esfuer-
zo de dilatación fué del 12%,

La curva obtenida de cromatografía de permeación
de gel de este polímero fué bilobal, ocurriendo puntas defi-
nidas al contar 19 y 23 según se indica en la siguiente ta-
30 bla:



383372

-24,-

	<u>Contado</u>	<u>Altura</u>	<u>Longitud cadena</u>	<u>Peso acumulativo %</u>
1	15	8	56,000	100
	16	16	30,000	98
	17	33	16,000	94
5	18	40,5	8,800	85
	19	44.5	4,700	74
	20	38.5	2,500	62
	21	38	1,350	52
	22	47.5	720	42
10	23	57	380	30
	24	40	210	15
	25	14	110	4
	26	2.5	60	0.5

15 El tamaño medio de peso molecular fué de 5890 Å, el tamaño medio de número molecular fué de 560 Å y el nuevo polímero de este ejemplo tenía una proporción de dispersidad M_w/M_n de 9.87.

Ejemplo 2

20 552,5 gramos (6,5 moles) de 2-pirrolidona, que se habían purificado cuidadosamente, se colocaron en un matraz, equipado para destilación al vacío y se añadieron 33 g de bolitas de hidróxido de potasio de 85% de ensayo (0,5 moles). El matraz fué lavado con nitrógeno, sometido a presión reducida y después la mezcla fué destilada para eliminar el agua formada por la reacción del hidróxido de potasio con la 2-pirrolidona para formar la sal de potasio. El choque se evitó purgando una pequeña cantidad del nitrógeno seco a través de un tubo capilar, que se extendía por debajo de la

30

383372



- 25.-

1 superficie del líquido. 255 gramos (230 cc) de la pirrolidona se destilaron para asegurar sequedad.

5 Se hizo burbujear CO_2 a través de la solución caliente de sal de potasio en el matraz durante 3 minutos sin interrumpir el vacío. La resultante solución de sal de potasio tratada con CO_2 , fué enfriada a temperatura ambiente

10 y después diluida con monómero seco de 2-pirrolidona para llevar el peso total de la solución a 500 gramos. La solución de 500 gramos fué mezclada después con 550,9 gramos de monómero seco de 2-pirrolidona y 0,75 gramos (0,006 moles) de acetyl pirrolidona. La mezcla se gelizó en 14 minutos.

15 El gel fué colocado en un horno, mantenido alrededor de 60°C , durante 4 días. Al final de este periodo, se extrajo el polímero sólido, se dividió en piezas menores y se colocó en un mezclador de Waring con agua. Después de agitar durante 5 - 10 minutos en el mezclador, el polímero blanco como la nieve, fué lavado con agua hasta que quedó libre de álcali y después se secó en un desecador de vacío. La viscosidad

20 inherente del polímero se halló que era de 3,20. Las muestras de este polímero fueron fácilmente extrusionadas a fusión, formando fibras y filamentos.

25 La curva de permeación de gel de esta muestra estaba caracterizada por una sola punta, que llegó a un vértice de cuenta de 18, correspondiente a una longitud de cadena de 5000 Angstroms, pero teniendo un peso molecular bastante inferior con una cola de 18 a 24 cuentas.

30 El tamaño medio de peso molecular del nuevo polímero fué de $9690 \overset{\circ}{\text{A}}$, el tamaño medio de número molecular fué

383372



- 26.-

1 de 2620 Å y la proporción de dispersidad fué de 3,70.

Ejemplo 3

El mismo ilustra el efecto de ejecutar la polimeri-
zación de 2-pirrolidona con CO₂ como activador único.

5 638 gramos (7,5 moles) de 2-pirrolidona, que se
había purificado cuidadosamente, se colocaron en un matraz,
equipado para destilación de vacío y se añadieron 16,5 gra-
mos de bolitas de hidróxido de potasio de ensayo de 85%
10 (0,25 moles). El matraz fué lavado con nitrógeno seco, so-
metido a presión reducida y después la mezcla fué destilada
para eliminar el agua, formada por la reacción del hidróxido
de potasio con la 2-pirrolidona para formar la sal de potasio.
El choque fué evitado purgando en una pequeña cantidad el
15 nitrógeno seco a través de un tubo capilar extendiéndose por
debajo de la superficie del líquido. 138 gramos (125 cc) de
la 2-pirrolidona fueron destilados para suprimir el agua y
asegurar sequedad. Mientras la solución de sal de potasio
estuvo todavía caliente, se hizo burbujear gas seco de CO₂
20 pasando durante un periodo de 3 minutos sin interrumpir el
vacío. El CO₂ fué admitido en la solución justamente agrie-
tando la válvula de aguja de un cilindro comercial de CO₂
seco. La solución después fué soplada por presión de nitró-
25 geno dentro de un recipiente de polimerización, que había
sido barrido previamente con nitrógeno, de modo que no que-
daba aire.

El recipiente de polimerización, conteniendo la
solución de sal tratada con CO₂, fué colocado en un horno,
mantenido a alrededor de 45 - 50°C durante 5 días, después

30

383372



- 27.-

1 de lo cual se extrajo la torta sólida del recipiente de poli-
merización, se rompió dividiéndola en piezas menores y se co-
locó en un mezclador de Waring con agua. Después de agitar
5 durante 5 - 10 minutos en el mezclador, el polímero blanco
como la nieve fué lavado con agua, hasta que quedó libre de
álcali, después se secó en un horno de vacío. La viscosidad
inherente se encontró que era de 4,4 usando hexafluoroisopro-
panol como disolvente.

10 Una muestra del polímero seco fué analizada por
cromatografía de permeación de gel, usando m-cresol como di-
solvente. Se encontró que la distribución de peso molecular
era la siguiente:

Cuentas	Altura	Longitud de cadena (A)	%Peso acumulativo
14	4	85,000	100
15	16	42,000	96
16	28	21,000	83
17	33	10,000	59
18	24	5,000	30
19	8	2,500	10
20	3	1,200	3
21	0.5	600	0

25 Estos datos pueden inscribirse como una curva, an-
tando el tanto por ciento de peso acumulativo como una función
de la longitud de cadena. Estos datos ilustran claramente
la estrecha distribución de peso molecular del polímero de
nylon-4 del presente invento. Existe una cantidad desusada-
mente grande de cadenas de alto peso molecular, una ausencia

30

383372



- 28.-

1 virtual de cadenas de peso molecular inferior y casi ninguna
cadena de peso molecular intermedio. La estrecha distribu-
ción de peso molecular del polímero de la característica
arriba descrita es, en efecto, la definición de una propor-
5 ción muy baja de dispersidad. Por lo tanto, el tamaño medio
de número molecular del polímero fué de 7107 Angstroms, el
tamaño medio de peso molecular fué de 17802 Å y la propor-
ción de dispersidad fué de 2,50. Esto se compara con una
proporción de dispersidad de 69,44 para el polímero obtenido
10 según se ha descrito en el Experimento A. Cuando estos da-
tos se inscriben como una curva, puede verse fácilmente la
estrecha curva de distribución según Gauss. La especie de
bajo peso molecular que causa la dificultad en el hilado
de fusión, está completamente ausente.

15 El polímero de nylon-4, así producido, fué fácil-
mente estirado en fibras largas, a partir de una masa fundi-
da en un tubo de ensayo. La distribución de peso molecular
de este polímero de nylon-4 es muy similar a la de los polí-
meros comerciales, que forman fibras, tales como nylon-6,
20 nylon-66 y polietileno tereftalato. En contraste con los
polímeros de nylon-4 de la técnica anterior, el polímero de
nylon-4 así producido tiene las características especiales
requeridas para permitirle que fácilmente se extrusione con
fusión.

25 Ejemplo 4

800 cc de monómero purificado (tomado del mismo
lote que el material usado en el experimento C) se añadió a
un matraz de 2000 milímetros con una admisión de gas y un
condensador establecido para destilación al vacío, con cone-
30

383372



- 29.-

1 xiones a un manómetro, así como una fuente, tanto de dióxido de carbono como de nitrógeno seco.

33 gramos (0,5 moles) de bolitas de hidróxido de potasio del grado de Regeant con ensayo de 85% se añadieron, y comenzó inmediatamente una corriente de nitrógeno seco. La presión después se redujo a alrededor de 30 - 35 mm Hg, dejando admitir una pequeña cantidad de nitrógeno y la mezcla se calentó a ebullición. 350 cc de monómero se pasaron por destilación para asegurar la eliminación del agua formada por la reacción del hidróxido de potasio con la 2-pirrolidona para formar la sal de potasio. Se detuvo el calentamiento y se admitió una pequeña cantidad de nitrógeno seco para aumentar la presión y así detener inmediatamente la ebullición.

15 La mezcla se enfrió entonces inmediatamente a temperatura ambiente, dejando una solución incolora de 2-pirrolidona de potasio anhidro (0,5 moles) en 458,5 gramos (5,7 moles) de monómero. La presión se rebajó entonces a 20 mm de Hg. y la conexión a la bomba de vacío se cerró. 5000 cc (0,225 moles) de gas seco de dióxido de carbono, contenido en un matraz de cinco litros a presión atmosférica se admitieron entonces al sistema cerrado. La cantidad entera de gas fué absorbida por el líquido sin cambio de presión. Entonces se añadió nitrógeno seco para llevar la presión en el sistema a 10 mm de Hg por encima de la presión atmosférica y la mezcla fué entonces transferida a un recipiente de polimerización, que fué tapado y colocado en un horno mantenido a 55°C durante seis días. Al final de este tiempo, la torta dura fué extraída, molida en un molino de Wiley, se lavó, hasta que quedó libre de álcali y después se secó en un horno de vacío.

20

25

30

383372



- 30.-

1 El peso, después de la molturación, fué de 413,7
gramos y después de lavar y secar, fué de 285,0 gramos, lo
que corresponde a una conversión de 69%. La viscosidad in-
herente de una solución al 5% en ácido fórmico fué de 3,4.
5 Por cromatografía de permeación de gel se encontró que el
tamaño medio de número molecular era de 1783 $\overset{\circ}{\text{A}}$ y el tamaño
medio de peso molecular se encontró que era 6803 $\overset{\circ}{\text{A}}$. La pro-
porción de dispersidad MW/Mn fué de 3,41. Se encontró que
este polímero era enteramente satisfactorio para hilatura de
10 fusión, mientras que el polímero producido desde el mismo
lote de monómero, usado en el Experimento C, fué insatisfac-
torio.

15 Los Ejemplos 5(a) y (b) se exponen más abajo para
ilustrar las propiedades superiores del polímero del nylon-4
del invento.

Ejemplo 5(a)

Cinco gramos de un polímero amarillento de nylon-4
de la técnica anterior, teniendo una viscosidad inherente de
2,2 (m-cresol como disolvente), que fueron producidos en el
20 Experimento B, usando acetilpirrolidona como activador para
la polimerización, se colocaron en un indicador de fusión
Slocumb modificado para incluir un hilador de agujeros sim-
ples en el fondo. Este polímero de nylon-4 es típico del
25 mejor polímero de nylon-4 anteriormente disponible para hi-
lado de fusión. El polímero fué calentado a presión a 510 $\overset{\circ}{\text{F}}$
y se mantuvo durante un periodo de cuatro minutos con el agu-
jero del hilador cerrado. Al final de este periodo se abrió
el agujero del hilador, pero solo una pocas gotas de líquido

30

383372

-3-



- 31.-

1 salieron acompañadas con considerable vapor. No pudo formar
se ninguna fibra.

Ejemplo 5(b)

5 Se siguió el procedimiento del Ejemplo 5(a) usando
una muestra de 5 gramos del polímero del nylon-4 producido
en el Ejemplo 3. Al final de los cuatro minutos del calen-
tamiento a 510°F, se abrió el agujero del hilador y salió
una hebra de fibra. La fibra continuó saliendo durante 7
10 minutos en cuyo tiempo la totalidad de la muestra de 5 gra-
mos se había hilado en fibra.

La fibra siempre así producida, después de orien-
tación, tuvo una resistencia tensil de 6 g/d, alargamiento
a la rotura de 15%, y un módulo inicial de 35 - 40 g/d.

15 En la hilatura de fusión normal se usan condiciones mucho
menos severas y, por consiguiente, las fibras hechas por hi-
latura de fusión de nylon-4 del presente invento tendrán
propiedades mucho mejores, que las arriba mostradas.

20 Este indicador de fusión Slocumb en el ensayo des-
crito arriba, somete al polímero del nylon-4 a condiciones
de drástica severidad para el nylon-4. Un polímero de nylon
-4, que pueda pasar por esta prueba, siendo capaz de hilar
fibra después del calentamiento de 4 minutos a 510°F tendrá
todas las propiedades requeridas para eliminar todas las di-
25 ficultades encontradas hasta ahora en la hilatura de fusión
de nylon-4. Debe hacerse observar que el nylon-4 en la téc-
nica anterior se vaporizaba bajo condiciones de ensayo. Los
resultados de este ensayo se resumen en la siguiente tabla:

30

383372



1

Reometría de fusión

5

Muestra	Solicitud de cizallamiento dines/cm ²	Viscosidad de fusión poises	Temp. °C	Tiempo extrusión minutos	Observaciones.
Experimento B	3.0x10 ⁶	260	270	1.1	No pudo recoger fibras.
Experimento B	3,0x10 ⁶	320	270	1,3	No pudo recoger fibras.
Ejemplo 3	6.7x10 ⁶	8400	270	7,4	Fibras recogidas
Ejemplo 3	6.7x10 ⁶	-	270	6,9	Fibras recogidas.

10

15

20

25

30

Un análisis convencional termogravimétrico (TGA) del polímero obtenido del Experimento B como control, mostró una pronunciada diferencia en las estabilidades térmicas de los dos polímeros. El aparato TGA fué programado para un aumento de temperatura de 9°C por minuto y la pérdida de peso fué medida como una función de la temperatura. Los datos se indican en la figura 1. Las formas de las curvas TGA para los dos polímeros son esencialmente idénticas, pero la curva para el polímero del Ejemplo 3 es aproximadamente 20°C más alta que aquella para el control demostrando el experimento B una importante diferencia en la estabilidad térmica de los dos polímeros. A una temperatura de alrededor de 275°C (aproximadamente la temperatura de operación para hilatura de fibra) el régimen de descomposición del control fué rápido, pe-

383372



- 33.-

1 ro no hubo descomposición probable del polímero del Ejemplo
3 a esta temperatura. El grado de descomposición del polí-
mero del Ejemplo 3 no llegó a hacerse rápido hasta que la
temperatura alcanzó alrededor de 300°C.

5 Una ulterior comparación de las estabilidades tér-
micas en los dos polímeros se hizo por un procedimiento TGA,
en que las muestras fueron calentadas a 275°C tan rápidamen-
te como fué posible y se mantuvieron a esta temperatura.
10 La pérdida de peso se midió como una función del tiempo, y
los datos obtenidos fueron mostrados en la figura 2. Estos
demuestran una dramática diferencia en las estabilidades tér-
micas de los dos polímeros. Después de tres minutos (apro-
ximadamente el tiempo de permanencia del nylon-4 en el equi-
15 po de hilatura de fusión bajo condiciones empleadas en tra-
bajo anterior) la pérdida de peso del polímero del ejemplo 3
fué aproximadamente del 10%, mientras que la pérdida del con-
trol, Experimento B, fué de aproximadamente 80%.

20 Las tablas para los análisis térmicos diferencia-
les (DTA) de los dos polímeros (figuras 3A y 3B) también de-
muestran una significativa diferencia en estabilidad térmica.
Las posiciones de las puntas sobre la escala de temperatura
son de la máxima significación. Los valores de las temperatu-
ras diferenciales no tienen ninguna significación. Ambos
25 polímeros tienen un endodermo de fusión a alrededor de 275°C
y un segundo endodermo indicando descomposición. La punta
del endodermo de descomposición para el polímero del ejemplo
3 se ilustra en la figura 3A, siendo de alrededor de 310°C
mientras que la punta de este endodermo para el control, Ex-

6773



383372

1

5

10

15

20

25

30

perimento B, se muestra en la figura 3B siendo de alrededor de 285°C.

El siguiente ejemplo ilustra el uso de aducto de CO₂-pirrolidonato de metal de álcali en la polimerización.

Ejemplo 6

600 gramos de 2-pirrolidona purificada fueron añadidos a un matraz de 1000 ml equipado con un tubo de admisión de gas y un condensador, establecido para destilación al vacío y con conexiones a un manómetro de escala completa (con lecturas de hasta 760 mm Hg de mercurio) así como a una fuente de nitrógeno seco y dióxido de carbono seco.

20 gramos (0,3 moles) de bolitas de hidróxido de potasio de ensayo de 85% fueron añadidos y comenzó inmediatamente un flujo de gas de nitrógeno seco. La presión fué reducida a alrededor de 30 - 35 mm de mercurio y la mezcla se calentó a ebullición. Una pequeña cantidad de nitrógeno se dejó pasar para evitar choques. 200 cc de monómero se destilaron para extraer el agua, formada por la reacción del hidróxido de potasio con la 2-pirrolidona para formar la sal de potasio. Entonces se detuvo el calentamiento y se incrementó momentáneamente el flujo de nitrógeno para aumentar la presión y por ello detener inmediatamente la ebullición.

La mezcla fué entonces enfriada a cerca de la temperatura ambiente, dejando una solución completamente incolora de pirrolidonato de potasio anhidro (0,3 moles) en 485 gramos (5,7 moles) de monómero. La presión se rebajó entonces a 20 mm Hg y se admitió CO₂ seco desde un cilindro. El CO₂ fué rápida y completamente abosrbido al principio, como

383372



- 35.-

1 se indica por el hecho de que no variase la presión. Se
alcanzó un punto después de alrededor de $5\frac{1}{2}$ minutos cuando
la presión aumentó repentinamente. Cuando alcanzó 770 mm
5 de Hg (una presión positiva) el sistema fué abierto al aire
y el flujo de CO_2 continuó durante otros cinco minutos para
asegurar, que no había permanecido ningún potasio sin reac-
cionar.

10 La mezcla fué vertida después a un recipiente de
polimerización que fué tapado y colocado en un horno mante-
nido a $55^{\circ}C$ durante 5 días. Al término de este tiempo la
torta dura, que se había formado, fué extraída, molida en
un molino de Wiley, se lavó con agua varias veces y después
se secó en un horno de vacío. Se encontró que la conversión
15 a polímero era de 55% y la viscosidad inherente de una solu-
ción de polímero en ácido fórmico al $2\frac{1}{2}\%$ fué de 4,10. Este
polímero fué satisfactorio para extrusión de fusión, tanto
para formar fibras como películas.

20 El tamaño medio de peso molecular del polímero
fué de $16220 \overset{\circ}{A}$, el tamaño medio de número molecular fué de
 $4606 \overset{\circ}{A}$ y la proporción de dispersidad fué de 3,52.

25 El polímero del ejemplo 1 tuvo una curva de distri-
bución de peso molecular bilobal; aquella del ejemplo 2 tu-
vo una curva de distribución de peso molecular sesgada y
aquellas de los ejemplos 3, 4 y 6 tuvieron una curva de
Gauss de distribución de peso molecular.

N o t a .

La presente patente de invención, comprende las
siguientes reivindicaciones:

30 1.- Procedimiento para la producción de un políme

383372



- 36.-

1 ro de 2-pirrolidona, caracterizado porque se polimeriza 2-
pirrolidona en presencia de un catalizador alcalino de poli-
merización y en presencia de dióxido de carbono.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
terizado porque se hace reaccionar 2-pirrolidona con una fuen-
te de metal de álcali, que no reducirá el anillo de pirroli-
dona, empleándose dicha fuente de metal de álcali en una can-
tidad menor que la cantidad estequiométrica, necesaria para
10 convertir toda la pirrolidona en el pirrolidonato de metal de
álcali, separándose cualquier agua formada durante la reac-
ción, para dejar una solución anhidra de pirrolidonato de me-
tal de álcali en 2-pirrolidona, poniéndose en contacto la
solución con dióxido de carbono y después la 2-pirrolidona
se polimeriza en dicha solución.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracte-
terizada porque la fuente de metal de álcali es hidróxido só-
dico, hidróxido potásico, metilato sódico o metilato potásico.

4.- Procedimiento para la producción de un polímero
de 2-pirrolidona.

20 Según se describe y reivindica en la presente memo-
ria, la cual consta de varias hojas foliadas.

Madrid, a 3 de Septiembre de 1970

CARLOS ROEM
P.P.

25

Fdo: Francisco del Pozo

30

Ref.

383372

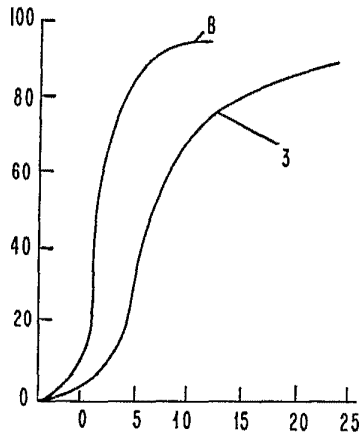


Fig. 2.

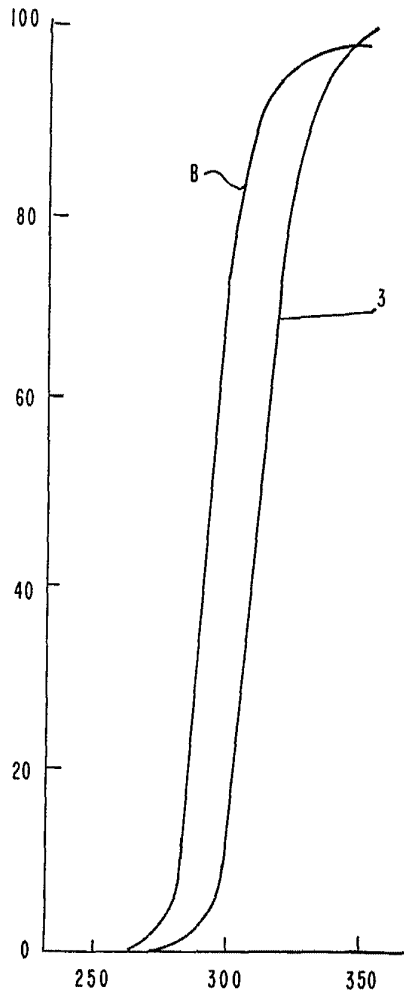


Fig. 1.

ESCALA VARIABLE

CARLOS ROEB
R.P.

Edo. Francisco del Pozo

383372



Fig. 3B

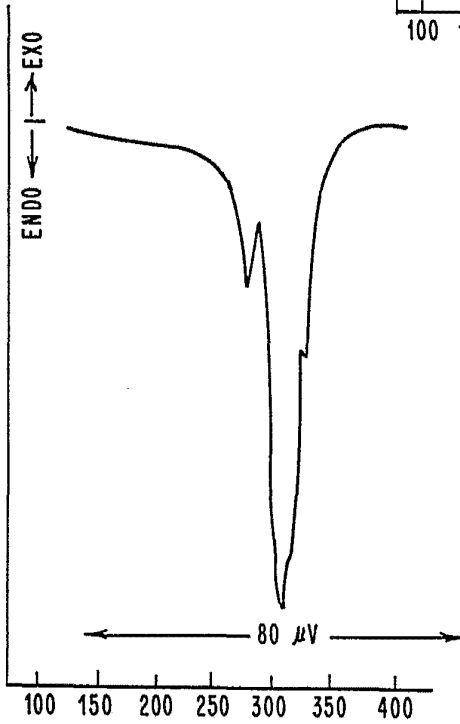
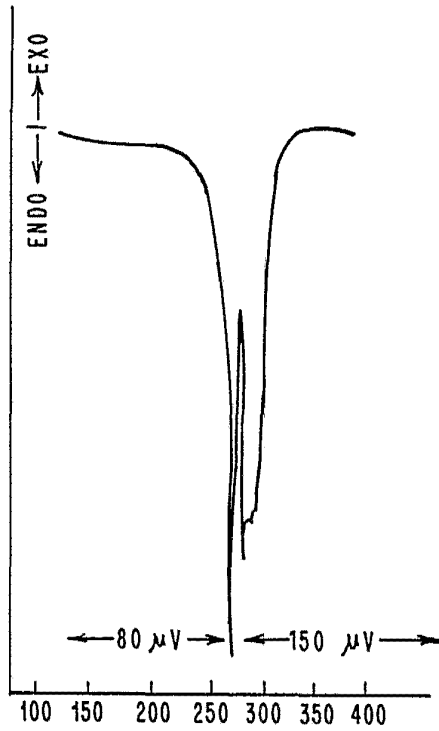


Fig. 3A

ESCALA VARIABLE

CARLOS ROEB
P. P.

Edo. Francisco del Pozo