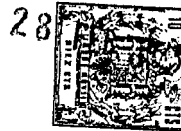


PATENTE DE INVENCION

384364

Case No. 23.788.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>e 08</u>
SUBCLASE <u>F</u>



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA LACTONIZACION DE UN POLIMERO
ACRILICO.

=====
Solicitante: AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana,
residente en Berdan Avenue, Township of Wayne,
Estado de New Jersey, EE.UU. de A.

=====
Esta invención se relaciona con un procedimiento
mejorado para la preparación de soluciones polímeras lac-
tonizadas. Más particularmente, esta invención se relacio-
na con un proceso para la preparación de polímeros lactoni-
5. zados a partir de copolímeros acrílicos que contienen acrilato



nitrito y un comonomero que tiene un grupo hidroxilo y/o un comonomero que tiene un grupo convertible a un grupo hidroxilo, por medio del cual los polimeros lactonizados se preparan directamente en forma de soluci3n.

5.

Como ya se conoce de antemano, un anillo de lactona se produce cuando un copolimero acrilico consistente en acrilonitrilo y un comonomero que tiene un grupo hidroxilo y/o un comonomero que tiene un grupo convertible a un grupo hidroxilo, se trata en un medio que contiene un acido en una concentraci3n inferior al 40 % en peso del mismo, pero en una concentraci3n suficiente para producir un pH inferior a 2.

10.

Teoricamente, es posible llevar a cabo la reacci3n de lactonizaci3n bien en un sistema heterogeneo o bien en un sistema homogeneo. Sin embargo, al emplear un sistema heterogeneo surgen los siguientes problemas: (1) con el fin de obtener articulos tales como fibras y peli culas empleando los polimeros lactonizados, es necesario disolver el polimero lactonizado en un disolvente adecuado y producir el articulo conformado a partir del mismo; (2) son necesarias unas elevadas temperaturas asi como unos periodos de tiempo largu isimos con el fin de completar la reacci3n de lactonizaci3n; y (3) es necesario un lavado con agua del polimero lactonizado, lo cual supone un costo. Por otro lado, si fuera conocido un sistema homogeneo adecuado, el polimero lactonizado deberia obtenerse directamente en forma de una soluci3n a partir de la cual podrian formarse los articulos conformados deseados.

15.

20.

25.

30.

Sin embargo, desafortunadamente, es necesario efectuar la reacci3n bajo condiciones fuertemente acidas, es decir a un pH inferior a 2, y esta necesidad elimina muchos de los disolventes de polimeros como medio en el cual podria conse-



5. guirse una reacción homogénea. Es necesario que el medio en el cual ha de ocurrir la reacción de lactonización en forma homogénea permita que la reacción proceda en un modo satisfactorio, es decir, a un alto grado de completamiento en un periodo de tiempo conveniente, sin la desnaturalización del medio o del polímero. Hasta la presente invención, un medio adecuado para realizar la reacción de lactonización en un sistema homogéneo, se desconoce todavía.

10. De acuerdo con la presente invención, se proporciona un proceso mejorado para lactonizar un copolímero acrílico que contiene acrilonitrilo y un comonomero que posee un grupo hidroxilo y/o un comonomero que tiene un grupo convertible a un grupo hidroxilo, que comprende tratar dicho copolímero con una solución ácida acuosa que tiene una concentración inferior al 40 % en peso de ácido y un pH inferior a 2, caracterizado por-
15. que dicho tratamiento se efectúa con una solución de dicho copolímero en una solución acuosa de cloruro de zinc que disuelve al citado copolímero. El proceso permite que la reacción de
..... lactonización avance en el grado deseado sin que se presente
20. una desnaturalización del medio y poca o ninguna desnaturalización del polímero.

Al efectuar el proceso de la presente invención, se
añade un ácido a una solución acuosa de cloruro de cinc en la
cual se disuelve un copolímero acrílico apropiado, siendo la
25. cantidad de ácido añadido inferior al 40 % en peso de la mezcla de reacción y suficiente para proporcionar un pH inferior a 2 en el medio acuoso. El empleo de cloruro de cinc como disolvente para el copolímero acrílico proporciona las ventajas consistentes en que el disolvente no es desnaturalizado en
30. absoluto por las condiciones ácidas fuertes requeridas para la



reacción de lactonización, que la reacción de lactonización homogénea así posible procede con una facilidad superior a la de con cualquier otro medio, y que el polímero lactonizado así obtenido está libre de cualquier desnaturalización significativa. El polímero obtenido es incoloro, transparente, y puede conformarse directamente en fibras y películas.

5.

Aunque otros disolventes inorgánicos pueden ser utilizados, para formar las soluciones del copolímero acrílico, tales como soluciones acuosas concentradas de sales de tiocianato o ácido nítrico, y disolventes orgánicos, tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, dichos disolventes no son adecuados para llevar a cabo la reacción de lactonización debido a una o más de las siguientes razones: la reacción de lactonización no procede en un grado suficiente, el disolvente

10.

es descompuesto o desnaturalizado y el polímero lactonizado se degrada significativamente. Por ejemplo, cuando se utiliza una solución acuosa de una sal de tiocianato como disolvente para el copolímero acrílico, el disolvente se descompone y desnaturaliza por las condiciones ácidas requeridas para efectuar la reacción de lactonización. Por otra parte, cuando se

15.

utilizan disolventes orgánicos para disolver el copolímero acrílico, la reacción de lactonización avanza a una velocidad tan lenta que llega a ser comercialmente no factible. Además, cuando se emplea una solución acuosa de ácido nítrico como disolvente para el copolímero acrílico, la reacción de lactoni-

20.

zación no procede a una velocidad suficiente hasta una temperatura superior a 50°C y bajo tales condiciones se presenta una decoloración indeseable, una manifestación de la desnaturalización del polímero lactonizado.

25.

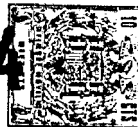
30.

No obstante, de acuerdo con el proceso de la presen-

384364



- te invención, la reacción de lactonización procede eficazmente a temperaturas inferiores a 50°C, la desnaturalización del polímero o disolvente es insignificante y la solución de polímero lactonizado obtenido es incolora y transparente y puede fácilmente procesarse en artículos conformados directamente. La energía de activación de la reacción de lactonización según el proceso de la presente invención, puede ser tan baja como 17 kcal. por mol, en comparación con las 22 kcal. por mol cuando el ácido nítrico se emplea como el disolvente para el copolímero acrílico. Aparentemente, un complejo formado entre el grupo nitrilo del polímero y el ión cinc es responsable para la aceleración de la reacción de lactonización tal como se efectúa de acuerdo con el proceso de esta invención.
- 5.
- 10.
15. La solución acuosa de cloruro de cinc útil para efectuar el proceso de la presente invención, es una que contiene cloruro de cinc exclusivamente o una solución de sales mezcladas que contiene cloruro de cinc como el componente principal de sal. Cuando se emplean sales mezcladas, pueden emplearse sales tales como cloruro de calcio, cloruro de magnesio, cloruro de aluminio o cloruro de sodio, como ya se conocen con respecto a los disolventes de polímeros. Las necesidades con respecto al contenido de cloruro de cinc o una sal mezclada del mismo, en el disolvente acuoso del polímero variarán en función de la composición del copolímero acrílico que se ha de disolver y, por lo tanto, no pueden ser establecidas en términos definidos. El límite inferior de la concentración de sal es el 30 % en peso aproximadamente, y con preferencia superior al 40 % en peso, basado en el peso de la
- 20.
- 25.
30. solución acuosa, mientras que el límite superior de concentra-

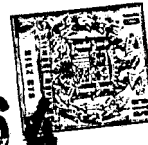


ción de sal es el límite de saturación de la sal en agua.

- El ácido útil en el proceso de la presente invención puede ser un ácido orgánico o un ácido inorgánico. Preferiblemente, dicho ácido es uno que no se oxide fácilmente. Como
5. ácidos preferidos, se pueden mencionar a los ácidos sulfúrico, clorhídrico, fosfórico, fórmico, acético, oxálico y toluenosulfónico. Especialmente preferible es el ácido clorhídrico puesto que éste puede convertirse a un disolvente de polímero por adición de cinc, óxido de cinc u óxido de calcio a la vez
10. de recuperar el disolvente, y ofrece una ventaja comercial. La cantidad de ácido empleado es inferior al 40 % en peso, basado en el peso total de la mezcla de reacción como el límite superior y, como límite inferior, deberá ser suficiente para proporcionar un pH inferior a 2. Si la concentración de
15. ácido excede del 40 % en peso, esto traerá como consecuencia una desnaturalización del polímero que conduce a una decoloración indeseable del mismo. Generalmente, es preferible mantener la concentración de ácido por debajo del 20 % en peso para evitar cualquier posibilidad de desnaturalización del polí-
20. mero. El límite inferior de la concentración de ácido deberá ser tal que produzca un pH inferior a 2, ya que a valores pH superiores la velocidad de la reacción de lactonización es demasiado lenta para ser deseable.
- La velocidad a la cual avanza la reacción de lacto-
25. nización estará influenciada en algún grado por la temperatura en la que se efectúa la reacción y el tiempo de reacción variará inversamente con la temperatura. Generalmente, es preferible efectuar la reacción en la gama de temperaturas de 20 a 80°C, para reducir al mínimo la desnaturalización del polímero
30. lactonizado mientras se reduce al mínimo el tiempo necesario



- para realizar el grado deseado de lactonización. Las temperaturas especialmente útiles son aquellas que se encuentran comprendidas entre 30 y 60°C. Generalmente, es adecuado un tiempo de reacción de 6 horas o menos, dependiendo de la temperatura y concentración de ácido empleadas y, en casos especiales, son adecuados los tiempos de 10 minutos a 1 hora.
5. Los copolímeros acrílicos que son útiles en el proceso de la presente invención son aquellos que son solubles en las soluciones acuosas de cloruro de cinc, expuestas anteriormente, y que contienen por lo menos algo de acrilonitrilo y por lo menos algo de un comonomero que tiene un grupo hidroxilo y/o al menos algo de un comonomero que posee un grupo convertible a un grupo hidroxilo. Por el término "convertible a un grupo hidroxilo", en la forma en que se emplea en la presente memoria y reivindicaciones, se quiere dar a entender que, bajo las condiciones especificadas para llevar a cabo la reacción de lactonización, un grupo del monómero se hidroliza a un grupo hidroxilo, o llega a este último de cualquier otra forma. Aunque generalmente se prefiere el empleo de copolímeros acrílicos que contienen más del 50 % de acrilonitrilo, deberá apreciarse que pueden emplearse los copolímeros acrílicos que tienen menos de esta cantidad de acrilonitrilo, si bien en ciertos casos. Los copolímeros acrílicos pueden obtenerse por cualquier método conocido, tal como por polimerización en suspensión, en emulsión o en solución. Ejemplos de comonomeros copolimerizables con acrilonitrilo y que poseen un grupo hidroxilo, incluyen al alcohol alílico o alcohol metálico. Ejemplos de monómeros copolimerizables con acrilonitrilo que tienen un grupo convertible a un grupo hidroxilo, incluyen: vinilmetiléter, viniletiléter, vinilpropiléter,
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



5. vinylisopropiléter, vinilbutiléter, vinilisobutiléter, vinil-t-butiléter, viniloctiléter, vinilfeniléter, alilmetiléter, aliletiléter, alilpropiléter, alilisopropiléter, alilbutiléter, alilisobutiléter, alil-t-butil-éter, aliloctiléter, alilfeniléter, formato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, caproato de vinilo, isocaproato de vinilo, caprilato de vinilo, pelargonato de vinilo, 2-etilhexanocarboxilato de vinilo, estearato de vinilo, levulinato de vinilo, oxalato de etilvinilo, cloroacetato de vinilo, dicloroacetato de vinilo, benzoato de vinilo, ciclohexanocarboxilato de vinilo, norbornan-2-carboxilato de vinilo, acetato de alilo, propionato de alilo, butirato de alilo, laurato de alilo, benzoato de alilo, cicloheptanocarboxilato de alilo, cloroacetato de alilo, acetato de 2-cloroalilo, acetato de isopropenilo, butirato de isopropenilo, formato de metalilo, acetato de metalilo, propionato de metalilo y similares.
- 10.
- 15.

20. Otros monómeros copolimerizables pueden incluirse en el contenido del copolímero acrílico en tanto en cuanto su contenido no interfiera con la reacción de lactonización. Por ejemplo, pueden emplearse ácido alilsulfónico y ácido metalilsulfónico y sus ésteres; estireno; monómeros que contienen halógeno, tal como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno o bromuro de vinilo.

25. Las diversas proporciones de acrilonitrilo y comonomero que tiene un grupo hidroxilo y/o comonomero que tiene un grupo convertible a un grupo hidroxilo son elegidas con respecto a la cantidad de unidades de lactona deseadas en el polímero lactonizado producido, si bien resulta difícil indicar específicamente cuantas unidades de lactona surgirán en

30.

384364



- cada caso. En tanto que no se observe ningún efecto adverso en el polímero lactonizado producido, parte del constituyente de acrilonitrilo del polímero acrílico puede reemplazarse por un monómero copolimerizable que contiene un grupo ácido tal
5. como ácido acrílico o un grupo convertible a un grupo ácido, tal como acrilato de metilo, acrilato de etilo o metacrilato de metilo. En tales casos, el grupo carboxilo presente o producido durante la reacción de lactonización puede utilizarse también para formar una unidad de lactona.
10. Cuando se produce un copolímero acrílico como antes se ha definido mediante una técnica convencional de polimerización, separadamente, y se disuelve en la solución acuosa de cloruro de zinc, la reacción de lactonización puede efectuarse entonces de acuerdo con el proceso de la presente invención.
15. Si se emplea la técnica de polimerización en solución y el disolvente es una solución acuosa de cloruro de cinc, la reacción de lactonización puede ejecutarse directamente sobre el producto.
20. No es deseable intentar realizar la reacción de lactonización junto con la polimerización en solución en el disolvente acuoso de cloruro de cinc, debido a que las condiciones fuertemente ácidas necesarias provocan que parte del contenido en monómero se descomponga a aldehídos, lo cual tiene un efecto particularmente adverso sobre la reacción de polimerización. Adicionalmente, con el fin de llevar a cabo eficazmente una polimerización en solución empleando un disolvente acuoso de cloruro de cinc, generalmente es necesario emplear un pH de 2 aproximadamente durante la polimerización.
25. Al objeto de evitar la descomposición de los monómeros, es necesario completar la reacción de polimerización en un periodo
- 30.



de tiempo tan corto como sea posible a una baja temperatura de polimerización.

5. Al efectuar la reacción de lactonización, la concentración de copolímero acrílico en el disolvente acuoso de cloruro de cinc no constituye un factor crítico en tanto en cuanto el polímero presente se encuentre en forma de una solución homogénea. Generalmente, se prefiere el empleo de un contenido en polímero inferior al 30 %, más preferiblemente inferior al 20 % en peso, basado en el peso total de la solución que contiene polímero.

10. También es posible incluir aditivos en la solución polimérica en tanto en cuanto dichos aditivos no interfieran con la reacción de lactonización que se ha de efectuar.

15. Las soluciones de polímeros lactonizados obtenidos por el proceso de la presente invención pueden conformarse directamente. Generalmente, tales soluciones se conforman en fibras o películas por procesos bien conocidos de hilatura en húmedo o formación de películas en húmedo. Tales polímeros exhiben generalmente productos de propiedades físicas deseadas y exhiben unos módulos de Young mejorados, así como una resistencia y un alargamiento en agua caliente mejorados con respecto a los polímeros comparables que no poseen las unidades de lactona. Adicionalmente, los artículos conformados exhiben una ignifugacidad remarcable acompañada por poca generación de gases tóxicos, una propiedad no exhibida por los correspondientes polímeros no lactonizados.

25. La invención se ilustra a continuación por los siguientes ejemplos, en los cuales los porcentajes y partes se indican en peso, a menos que se diga lo contrario.



384364

EJEMPLO 1

Se disuelven 8 partes de un copolímero acrílico que contiene 80 % de acrilonitrilo y 20 % de acetato de vinilo en 92 partes de una solución consistente en una mezcla de:

5. 80 partes de 35 % de cloruro de cinc, 20 % de cloruro de calcio y 45 % de agua, y 20 partes de 35 % de ácido clorhídrico y 65 % de agua. La solución polímera resultante se hace reaccionar, durante 1 hora, a 60°C, bajo agitación, para obtener una solución de polímero lactonizado.

10. Una porción de la solución de polímero lactonizado se desairea a presión reducida para obtener una solución de hilatura que tiene una viscosidad de 3.600 centipoises, medida a 30°C. La solución de hilatura se hiló a través de una hilera de 50 orificios, cada uno de ellos con un diámetro de

15. 0,09 mm, en un baño coagulante de cloruro de cinc en agua al 15 %, mientras dicho baño se mantenía a 0°C. El coagulante se encontraba en forma de un filamento y se estiró a una relación de estirado de 2:1 en el baño coagulante. A continuación

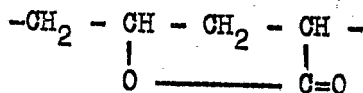
20. el filamento se lavó con agua y se estiró adicionalmente en una relación de estirado de 5:1 en agua hirviendo. El filamento se secó luego en una atmósfera caliente mantenida a 105°C y una humedad relativa del 60 %. La fibra seca se termotrató a continuación con vapor de agua sobrecalentando a 125°C. La fibra resultante tenía una resistencia de 3,5 g por

25. denier y un alargamiento del 25 %.

Se trató otra porción de la solución de polímero lactonizado con el fin de precipitar el polímero y su contenido en lactona resultó ser del 19 % del contenido total. La unidad de lactona tenía la estructura:

384364

- 12 -



5. y se determinó el contenido, a partir de absorción infrarroja, en 1.176 cm^{-1} . Este contenido se obtuvo usando como testigo un copolímero de contenido en lactona conocido de acuerdo con el método descrito en las páginas 142-154 de "Química de los Altos Polímeros" volumen 7 (1950).

EJEMPLOS 2 - 4

10. Se disolvieron 5 partes de un copolímero consistente en 76 % de acrilonitrilo, 16 % de acetato de vinilo y 8 % de cloruro de vinilideno en 95 partes de una solución que contenía un disolvente de polímero y ácido, tal como se muestra en la tabla I. Se efectuó una reacción de lactonización homogénea bajo las condiciones indicadas en la tabla. Después de la reacción, el polímero se precipitó y sometió a diversas determinaciones, indicándose en la tabla I los resultados de las mismas. El grado de lactonización es el porcentaje de unidades de lactona formadas, basado en la formación teóricamente posible. La resistencia de absorción a 1.680 cm^{-1} del polímero es indicativa de una desnaturalización y las resistencias de absorción superiores indican una desnaturalización mayor. Con el fin de evitar polímeros altamente coloreados, es necesario que la resistencia de absorción a 1.680 cm^{-1} sea pequeña, con preferencia inferior a 0,2.

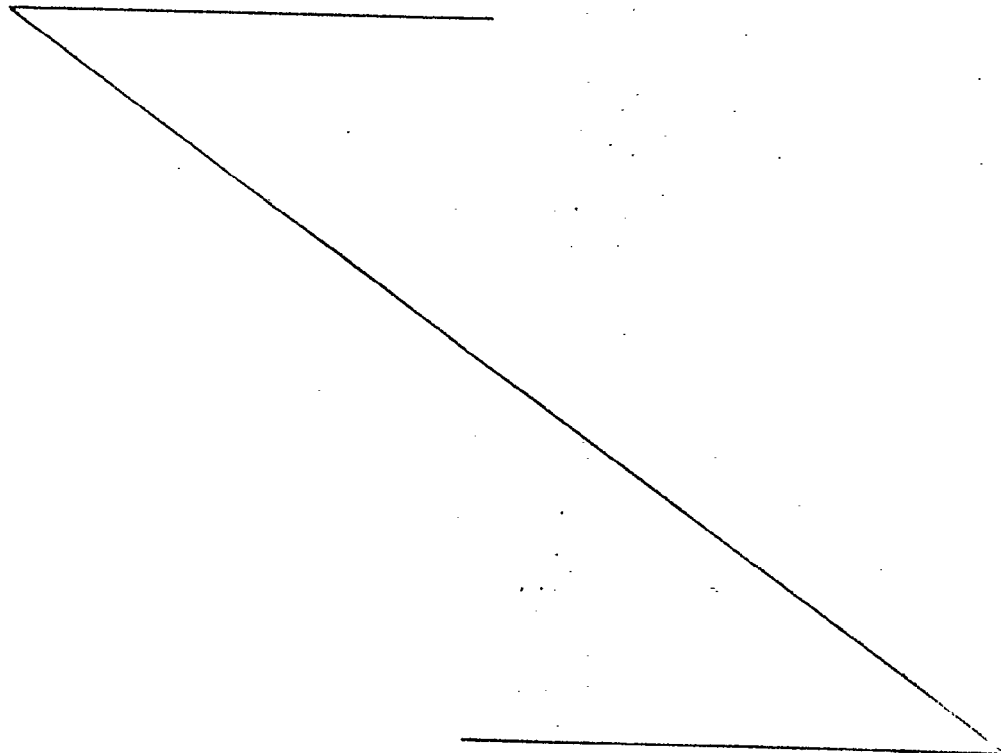
25. En la tabla I se indican igualmente los resultados de ejemplos comparativos A-J inclusive. Los ejemplos comparativos emplean el mismo polímero y proporciones de polímero y mezclas de disolvente de polímero/ácido. En los ejemplos A-C, el ácido nítrico sirve tanto de disolvente de polímero como de



ácido. En la tabla I se indican las diversas condiciones bajo las cuales se realizaron los ejemplos comparativos.

Los datos presentes en la tabla I, muestran que cuando el cloruro de cinc acuoso concentrado se emplea como disolvente de polímero, el empleo de varios ácidos dentro de la concentración especificada produce un elevado contenido de unidades de lactona, superior al 80 % de la teoría bajo las condiciones empleadas, sin una cantidad significativa de desnaturalización de polímero, tal como se indica por la solución polimera incolora obtenida. Por otra parte, cuando como disolvente de polímero se emplea ácido nítrico, se presenta una gran decoloración del polímero, incluso a una baja conversión de unidades de lactona, tanto si se empleó ácido añadido como sino para promover la reacción de lactonización. Cuando un disolvente orgánico se emplea para disolver el polímero, el grado en el cual se verifica la lactonización es altamente inadecuado.

- 5.
- 10.
- 15.



384364

- 14 -

T A B L A I

Ejemplo No.	Disolvente de polímero	Acido	Relación disolvente/ácido
2	66% ZnCl ₂	35% HCl	80/20
3	65% ZnCl ₂	62% HNO ₃	80/20
4	65% ZnCl ₂	PTS	90/10
A	62% HNO ₃	-	-
B	62% HNO ₃	-	-
C	62% HNO ₃	-	-
D	62% HNO ₃	H ₂ SO ₄	80/20
E	62% HNO ₃	H ₂ SO ₄	80/20
F	62% HNO ₃	H ₂ SO ₄	80/20
G	IMSO	62% HNO ₃	80/20
H	IMSO	PTS	90/10
I	DMF	62% HNO ₃	80/20
J	DMF	PTS	90/10

IMSO = Dimetilsulfóxido
DMF = Dimetilformamida

**POOR
QUALITY**

384364



Temperatura de reacción (°C)	Tiempo de reacción (min.)	Contenido en lactona (%)	Grado de lactonización (%)	Absorción a 1.680 cm ⁻¹
80	30	16,0	83	0,10
80	30	15,5	81	0,16
80	60	17,6	91	0,08
EJEMPLOS COMPARATIVOS				
80	10	7,8	42	0,39
80	20	13,8	72	>1,0
80	30	12,3	65	>1,0
80	10	7,2	39	0,65
80	20	8,7	47	>1,0
80	30	10,0	53	>1,0
80	60	4,2	23	-
80	60	<1,0	-	-
80	60	<1,0	-	-
80	60	<1,0	-	-

384364

- 14 -

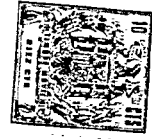
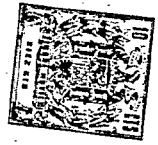
T A B L A I

Ejemplo No.	Disolvente de polímero	Acido	Relación disolvente/ácido	Temperatura de reacción (°C)
2	66% ZnCl ₂	35% HCl	80/20	80
3	65% ZnCl ₂	62% HNO ₃	80/20	80
4	65% ZnCl ₂	PTS	90/10	80
EJEMPLOS COM				
A	62% HNO ₃	-	-	80
B	62% HNO ₃	-	-	80
C	62% HNO ₃	-	-	80
D	62% HNO ₃	H ₂ SO ₄	80/20	80
E	62% HNO ₃	H ₂ SO ₄	80/20	80
F	62% HNO ₃	H ₂ SO ₄	80/20	80
G	DMSO	62% HNO ₃	80/20	80
H	DMSO	PTS	90/10	80
I	DMF	62% HNO ₃	80/20	80
J	DMF	PTS	90/10	80

DMSO = Dimetilsulfóxido

DMF = Dimetilformamida

384364



Temperatura de reacción (°C)	Tiempo de reacción (min.)	Contenido en lactona (%)	Grado de lactonización (%)	Absorción a 1.680 cm ⁻¹
80	30	16,0	83	0,10
80	30	15,5	81	0,16
80	60	17,6	91	0,08

EJEMPLOS COMPARATIVOS

80	10	7,8	42	0,39
80	20	13,8	72	>1,0
80	30	12,3	65	>1,0
80	10	7,2	39	0,65
80	20	8,7	47	>1,0
80	30	10,0	53	>1,0
80	60	4,2	23	-
80	60	<1,0	-	-
80	60	<1,0	-	-
80	60	<1,0	-	-

**POOR
QUALITY**

384364



EJEMPLO 5

5. Se utilizó un polímero de la composición acrilonitrilo/acetato de vinilo/cloruro de vinilideno = 66/18/16. El polímero se disolvió en una solución acuosa al 65 % de cloruro de cinc y la solución se ajustó de modo que contuviera 15,6 % de ácido fosfórico y 8 % de polímero. Se efectuó una reacción de lactonización homogénea a 60°C, durante 1 hora, con agitación. Se obtuvo un polímero incoloro que tenía un contenido en lactona de 8,1 %.

10. EJEMPLO 6

Se repitió el procedimiento del ejemplo 5 en todos los detalles esenciales, excepto que el ácido utilizado fué ácido perclórico y éste estaba en una concentración de 5,5 % en la solución de lactonización. Se obtuvo un polímero incoloro que tenía un contenido en lactona del 8,5 %.

EJEMPLO 7

20. Se utilizó ácido clorhídrico en varias cantidades en una solución al 8 % de un polímero de composición: 66 % de acrilonitrilo, 18 % de acetato de vinilo y 16 % de cloruro de vinilideno, usando como disolvente del polímero una solución acuosa al 65 % de cloruro de cinc. Las cantidades de ácido clorhídrico empleadas fueron de 1,8 %, 3,8 % y 7,5 % en casos individuales y se efectuaron reacciones homogéneas en casos separados a 40, 60 y 80°C, durante varios periodos de tiempo.

25. En la tabla II siguiente se indican las condiciones y resultados de las diversas reacciones.



T A B L A II

HCl Conc. (%)	Temp. de reac- ción (°C)	Tiempo de reacción (min.)	Grado de lac- tonización (%)	
5.	7,5	40	60	29
	7,5	40	120	62
	7,5	40	240	83
	7,5	60	30	70
	7,5	60	60	89
	7,5	60	120	98
	7,5	80	10	85
10.	7,5	80	20	97
	7,5	80	30	98
	3,8	60	30	37
15.	3,8	60	60	63
	3,8	60	120	83
	3,8	80	10	53
	3,8	80	30	87
	3,8	80	60	96
	1,8	60	60	30
	1,8	60	120	47
20.	1,8	60	240	63
	1,8	80	30	46
	1,8	80	60	77
	1,8	80	120	92

25.

EJEMPLO 8

Se disolvieron 8 partes de un polímero de 60 % de acrilonitrilo, 15 % de acetato de vinilo y 25 % de cloruro de vinilideno en 92 partes de una solución obtenida por mezcla de



384364

5. una solución acuosa que contiene 40 % de cloruro de cinc, 20 % de cloruro de calcio y 40 % de agua con una solución acuosa al 35 % de ácido clorhídrico en proporciones de 80/20 ó 90/10, respectivamente. En la relación de 80/20, el contenido en ácido era del 7,5 % y en la relación de 90/10 era del 3,8 %. Las soluciones se sometieron a una reacción de lactonización homogénea a 40°C ó 60°C durante varios periodos de tiempo. En cada caso, se obtuvo un polímero lactonizado que indicaba poca desnaturalización debido a la ausencia esencial de coloración. En la tabla III se indican las condiciones de reacción así como los resultados.
- 10.

EJEMPLO 9

15. Se disolvieron 8 partes del polímero del ejemplo 8 en 92 partes de una mezcla 80/20, de cloruro de cinc acuoso al 65 % y ácido clorhídrico acuoso al 35 %, respectivamente. La solución resultante se sometió a una lactonización homogénea a 40°C, durante 4 horas. Se obtuvo un polímero incoloro que tenía un contenido del 15 % de unidades de lactona.

EJEMPLO 10

20. Se repitió el procedimiento del ejemplo 9 en todos sus detalles, excepto que en lugar del cloruro de cinc acuoso al 65 % se empleó una cantidad equivalente de una solución que contenía 40 % de cloruro de cinc, 20 % de cloruro de calcio y 40 % de agua. Se obtuvo un polímero que tenía un contenido del 17,5 % de unidades de lactona, y el polímero estaba solo muy ligeramente decolorado.
- 26.



T A B L A III

HCl Conc. (%)	Temp. de reacción (°C)	Tiempo de reacción (min.)	Grado de lactonización (%)
7,5	40	60	42
7,5	40	120	71
7,5	40	240	98
7,5	60	30	82
7,5	60	60	96
3,8	60	30	46
3,8	60	60	73
3,8	60	120	93

EJEMPLO COMPARATIVO K

Se disolvieron 8 partes del polímero del ejemplo 8 en 92 partes de ácido nítrico acuoso al 62 %. Se efectuó una reacción de lactonización homogénea a 40°C, durante 4 horas. Se obtuvo un polímero altamente coloreado que tenía un contenido en unidades de lactona del 11 %.

EJEMPLO 11

Se disolvieron 10 partes de un polímero consistente en 85 % de acrilonitrilo y 15 % de alcohol alílico en 90 partes de una solución obtenida por mezcla, en una relación de 90/10 respectivamente, de una solución de 40 % de cloruro de cinc, 20 % de cloruro de calcio y 40 % de agua con ácido clorhídrico acuoso al 35 %. La solución se lactonizó homogéneamente a 60°C, durante 2 horas, con agitación. El polímero obtenido se precipitó de la solución y se sometió a una determinación por absorción infrarroja. La absorción a 3.450 cm⁻¹ disminuyó de aquella del polímero inicial indicando una dis-

384364



5. minución en el contenido en grupos hidroxilo. La absorción a 1.735 cm^{-1} y 1.165 cm^{-1} indicó la presencia de un grupo de lactona que tenía una estructura de anillo de 6 miembros. El cálculo de la cantidad de grupos lactona presente, basado en la disminución en el contenido en grupos hidroxilo del polímero indicó que estaba presente un 17 %. El polímero era de color blanco.

N O T A

=====

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en

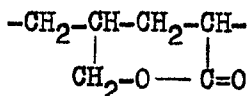
15. Japón con el nº de Serie SHO 44-79763 de 9 de octubre de 1969, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita

20. Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA LACTONIZACION DE UN POLIMERO ACRILICO; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la lactonización de un polímero acrílico, para proporcionar en el mismo grupos lactona de la estructura:



6



28 FEB. 1973



5. caracterizado porque comprende disolver un copolímero acrí-
lico, consistente en acrilonitrilo y un comonomero que tiene
un grupo hidroxilo y/o un comonomero que tiene un grupo con-
vertible a un grupo hidroxilo, en un disolvente acuoso para
el mismo, consistente en una solución acuosa de nitrato de
zinc de por lo menos un 30 % en peso de nitrato de zinc, y
tratar el polímero disuelto en un medio que contiene un ácido
a una concentración inferior al 40 % en peso del mismo pero
a una concentración suficiente para producir un pH inferior a
10. 2, durante un tiempo suficiente para formar dichos grupos
lactona.

2.- Procedimiento para la lactonización de un poli-
mero acrílico, tal y como queda sustancialmente descrito en
la presente Memoria.

15. Esta Memoria consta de 20 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

28 FEB. 1973

Madrid,

AMERICAN CYANAMID COMPANY.

J. GOMEZ ACEBO Y ROBLES
Sr. p. Elmadot L. Gaeta Farañades