

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

NUMERO	476.880
FECHA DE PRESENTACION	16.1.79

AT

PATENTE DE INVENCION

FE 16-11-79

40 PRIORIDADES: 41 NUMERO: 78/00587 42 FECHA: 18.1.78 43 PAIS: Holanda		
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL: C08G	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
64 TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA POLI-2-PIRROLIDONA"		
71 SOLICITANTE (ES): STAMICARBON B.V. DOMICILIO DEL SOLICITANTE: P.O. Box 10, Geleen, Holanda		
72 INVENTOR (ES): Edmond Hendrik Joseph Piet Bour, Jean Marie Martinus Warnier y Johannes Antonius Leonardus Brouwers		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE: D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 70.915)		

1 La invención se refiere a un nuevo tipo de polipi-
rrolidona que puede hilarse a partir de la masa fundida for-
mando un hilo blanco, y también se refiere a la preparación
de tales polímeros por polimerización aniónica de 2-pirroli-
5 dona.

Es sabido desde 1951 que la polipirrolidona (nylon-
-4) puede producirse por polimerización de pirrolidona con
un catalizador aniónico y un acelerante de polimerización.
Los catalizadores usados son en su mayoría lactamatos alca-
10 linos. El uso de cientos de compuestos diferentes como ace-
lerantes se describió en el período entre 1951 y 1968. A fi-
nales de los años 60, los acelerantes usados eran en su ma-
yoría las acil-lactamas. Sin embargo, los polímeros obteni-
dos de este modo no eran bastante estables para ser hilados
15 a partir de la masa fundida. Este es un inconveniente esen-
cial, porque el principal uso del nylon-4 está en el campo
de las fibras y el hilado en masa fundida es el método de
producción de fibras que más se usa.

Más tarde se propuso emplear dióxido de carbono o
20 dióxido de azufre como acelerante (Memorias de las Patentes
de los EE.UU. nº 3.721.652 y 4.105.645). El uso de estos ace-
lerantes produce nylon-4 con una estabilidad térmica lo bas-
tante alta para hilarlo continuamente a partir de la masa
fundida. Esta estabilidad se consideró asociada a la estrecha
25 distribución de pesos moleculares y al peso molecular muy
alto de estos polímeros. Para aumentar la estabilidad térmi-
ca, se hicieron intentos para producir nylon-4 con un peso
molecular elevado de por ej. 200.000 o incluso más de 350.000,
que corresponde a una viscosidad relativa de 15 o 35 medida
30 a 20°C en una solución de 1 g de polímero en 100 cc de ácido

1 sulfúrico del 96%. Sin embargo, en casi todos los casos, la
viscosidad relativa del polímero hilado estaba entre 2,0 y
3,5, lo que indica que ocurre una considerable degradación
o redistribución de las cadenas de polímero en el hilado en
5 estado fundido. Así pues, el alto peso molecular del polí-
mero no hilado no da lugar a la formación de hilos hilados
de alto peso molecular. El alto peso molecular del polímero
de partida es en realidad una desventaja, ya que su alta vis-
cosidad interfiere con el proceso de hilado, y además la
10 conversión en polímero de un peso molecular inferior está
fuertemente influenciada por las condiciones durante el hi-
lado, de modo que pequeñas fluctuaciones en las condiciones
de hilado, particularmente pequeñas variaciones en la tempe-
ratura de la masa fundida de polímero, pueden dar lugar a
15 variaciones incontroladas en el peso molecular del producto
hilado. Se necesita, por lo tanto, una polipirrolidona que
pueda hilarse a partir de la masa fundida sin pretratamien-
to y sin experimentar una gran disminución en el peso mole-
cular. La invención se refiere a un nuevo tipo de polipirro-
20 lidona que puede hilarse fácilmente a hilos blancos sin nin-
gún tratamiento previo, y por lo tanto no es necesario bus-
car pesos moleculares extremadamente altos ni usar un trata-
miento previo.

La invención proporciona poli-2-pirrolidona que
25 puede hilarse a un hilo blanco a partir de la masa fundida,
caracterizada porque dicha poli-2-pirrolidona, en estado
virgen, tiene una viscosidad relativa (1 g de polímero en
100 ml de ácido sulfúrico de 96% a 20°C) entre 2,2 y 7,0,
es objeto de una pérdida de peso de menos de 5% en peso cuan-
do se calienta desde 20°C hasta la aparición de degradación
30

1' térmica a una velocidad de 4°C por minuto, y la relación en
tre las viscosidades relativas después y antes del hilado
en estado fundido está entre 0,50:1 y 0,95:1, y la viscosi-
dad relativa después del hilado en estado fundido es al me-
5 nos 1,90.

La expresión "en estado virgen" quiere decir que el
polímero no se ha sometido a un tratamiento térmico distin-
to del secado a una temperatura de al menos 50°C por debajo
del punto de fusión, y que no se ha añadido ningún aditivo
10 al polímero.

El hilado en estado fundido con el polímero según
la invención puede efectuarse del modo usual a una tempera-
tura entre 265°C y 280°C, y preferiblemente a alrededor de
270°C.

15 La polipirrolidona de la invención tiene preferible-
mente una viscosidad relativa antes del hilado entre 3,0 y
6,0, y después del hilado tiene una relación de viscosidades
relativas después y antes del hilado entre 0,6:1 y 0,95:1.
Estos polímeros son muy adecuados para la mayoría de las apli-
20 caciones textiles. Se prefieren particularmente los políme-
ros que tienen un peso molecular y una estabilidad térmica
tales que la viscosidad relativa del polímero virgen es al
menos 2,25 después del hilado. Esta viscosidad relativa co-
rresponde a un peso molecular de alrededor de 22000. Las fi-
25 bras que tienen un peso molecular de alrededor de este valor
son adecuadas para muchas aplicaciones. En la mayoría de los
casos se deseará producir fibras a partir de un polímero con
una viscosidad relativa, después del hilado en estado fundi-
do, de entre 2,25 y 3,50, correspondiente a pesos molecula-
res entre alrededor de 22.000 y 55.000, que son suficientes
30

1 para casi todas las aplicaciones textiles. En el hilado en
estado fundido a escala industrial pueden añadirse estabili-
zantes, antioxidantes y agentes de hilado. Es evidente que
si se desea, el nuevo tipo de polipirrolidona según la inver-
5 ción puede tratarse también de otra manera, por ej. por hi-
lado a partir de una solución o por compresión, y puede usar-
se para la producción de película o artículos, así como fi-
bras.

La pérdida de peso al calentar el polímero hasta la
10 aparición de degradación térmica puede determinarse por aná-
lisis termogravimétrico. En este análisis, una muestra de
0,1 gramo de polímero secado exhaustivamente se calienta
desde 20°C hasta la aparición de degradación térmica, a una
velocidad de 4°C/min, al mismo tiempo que se registra conti-
15 nuamente el peso de la muestra. Una pérdida de peso de menos
de 5% en total indica una estabilidad térmica suficiente.
Preferiblemente, el polímero ha de tener una pérdida de peso
de menos de 2,5% en este ensayo.

El punto de fusión del polímero es alrededor de
20 265°C y la descomposición comienza a alrededor de 270-280°C.
El intervalo entre el punto de fusión y el comienzo de la
descomposición es alrededor de 5 a 15°C y depende parcialmen-
te de la pureza de la pirrolidona monómera usada. Los inter-
valos y valores anteriores pueden determinarse por análisis
25 térmico diferencial (ATD), a una velocidad de calentamiento
de 4°C/minuto. La temperatura a la que empieza la degrada-
ción térmica indica en este caso la temperatura a la que co-
mienza la curva de descomposición en el diagrama de ATD re-
gistrado a una velocidad de calentamiento de 4°C/minuto.
30 Los polímeros preparados con CO₂ o SO₂ como acelerante, que

1 tienen un peso molecular muy alto, muestran aproximadamente
los mismos valores. En muchos casos, el intervalo entre el
punto de fusión y el comienzo de la descomposición en lige-
5 ramente más ancho en el nuevo polímero que los polímeros
preparados con CO_2 o SO_2 como acelerantes.

La distribución de pesos moleculares del nuevo po-
límero es estrecha. La relación entre el peso molecular pro-
medio en peso M_w y el peso molecular promedio en número M_n
está entre 1 y 3,5, y preferiblemente entre 1,0 y 3,0. Se en-
10 cuentra una distribución aproximadamente igual o ligeramen-
te más ancha en los polímeros preparados con CO_2 o SO_2 como
acelerante.

Los nuevos polímeros pueden prepararse por polime-
rización de pirrolidona con un catalizador aniónico y
15 N-(2-caprolactim)-caprolactama como acelerante, a una tempe-
ratura de entre 20 y 70°C, en masa o en un vehículo inerte,
hasta que se ha obtenido un polímero con una viscosidad re-
lativa de al menos 2,20 y preferiblemente entre 2,20 y 7,0.

Es conocido el uso de N-(2-caprolactim)-caprolacta-
20 ma, también llamada, menos apropiadamente, éter de bis- ξ -
-caprolactama, como acelerante en la polimerización aniónica
de caprolactama. En esa polimerización, sin embargo, se ob-
tiene una poliamida con una distribución amplia de pesos mo-
leculares, según la bibliografía (véase Memoria de la paten-
25 te de los EE.UU. nº 3.910.861). Como la bibliografía sugiere
que la aptitud para el hilado del nylon-4 depende de una dis-
tribución estrecha de pesos moleculares, el uso de N-(2-ca-
prolactim)-caprolactama no se ha considerado hasta ahora pa-
ra la preparación de nylon-4 que pueda hilarse a partir de
30 la masa fundida.

1 Puede prepararse N-(2-caprolactim)-caprolactama
por reacción de caprolactama con fosgeno u oxiclорuro de
fósforo; vease Memoria de patente Alemana 917669 y Chem.
Ber. 94 (1961) 22-787 y la Memoria de la patente Canadiense
5 879.120. El acelerante se usa en una cantidad entre 0,05
y 5,0% en moles basada en pirrolidona, y preferiblemente en
una cantidad de entre 0,1 y 2,0% en moles. La relación mo-
lar entre catalizador y acelerante puede elegirse entre 1:1
y 20:1. En general, cuando aumenta la proporción cataliza-
10 dor/acelerante, disminuye el rendimiento de polímero y aumen-
ta el peso molecular del polímero resultante. Preferiblemen-
te, la relación catalizador/acelerante está entre 2:1 y
10:1.

15 Los catalizadores que pueden usarse son lactamatos
alcalinos y/o lactamatos de amonio cuaternario, o compuestos
que reaccionan in situ con el monómero formando tales lacta-
matos, por ej. hidruros, óxidos, hidróxidos o alcoholatos
de metal alcalino, o hidróxidos de amonio cuaternario o sa-
les de compuestos de amonio cuaternario con un ácido o com-
20 puestos ácidos, o las combinaciones de estos catalizadores.
El catalizador puede usarse en una cantidad entre 0,1 y 15% en
moles, y preferiblemente en una cantidad entre 1,25 y 10% en
moles basada en el monómero.

25 La polimerización puede efectuarse en masa, mante-
niendo una mezcla líquida de monómero, catalizador y acele-
rante a una temperatura entre 20 y 70°C durante 1 a 24 horas
o más si se desea. La mezcla de reacción se transforma luego
en una masa sólida pasando por una fase viscosa. Si se desea,
puede obtenerse un grumo por agitación. Usualmente puede con-
30 seguirse una buena conversión con un tiempo de polimerización

1 entre 2 y 10 horas. La polimerización en masa puede efectuar
se además en un molino de bolas. En cuanto la masa de reac-
ción se ha hecho sólida, puede cortarse también en partícu-
las más pequeñas, como se describe por ejemplo en la Memo-
5 ria de la patente Japonesa nº 4706041.

La polimerización se efectúa preferiblemente en un
vehículo líquido inerte, en el que ni el monómero ni el po-
límero son sustancialmente solubles. El polímero puede obte-
nerse en forma granular por medio de esta polimerización en
10 suspensión. Son vehículos particularmente adecuados los hi-
drocarburos alifáticos, tales como hexano, heptano, pentame-
til-heptano y dodecano, o mezclas, tales como gasolina con
un intervalo de ebullición de 80-100°C. En esta polimeriza-
ción en suspensión se consigue un peso molecular superior
15 que en la polimerización en masa, para iguales cantidades
de catalizador y acelerante. Además, el polímero en polvo
resultante es más fácil de lavar y secar. En cambio, se ne-
cesita un tiempo de polimerización ligeramente más largo,
por ej. entre 5 y 20 horas, para lograr una conversión com-
20 parable.

La polimerización, tanto en masa como en suspensión,
puede efectuarse a una temperatura entre 20 y 70°C, mientras
que se obtienen los mejores resultados en cuanto a viscosi-
dad y conversión a una temperatura entre 40 y 60°C. Parece
25 que la presión durante la polimerización tiene poca influen-
cia, de modo que se usa la presión atmosférica en la mayoría
de los casos. Si se desea, pueden usarse presiones más altas.
El monómero de 2-pirrolidona usado ha de purificarse tanto
como sea posible.

30 En todos los casos, el polímero ha de lavarse y se

1 carse exhaustivamente una vez completada la polimerización,
con el fin de eliminar el monómero no convertido y las tra-
zas de catalizador. También aquí parece tener ventajas el
uso de N-(2-caprolactim)-caprolactama como acelerante, ya
5 que el lavado puede efectuarse con agua caliente sin ningun-
a neutralización previa. El peso molecular no es afectado
apreciablemente por la temperatura del agua de lavado. Cuan-
do se usa CO₂ o SO₂ como acelerante, se prefiere lavar el
polímero en un medio neutro o ácido a temperatura ambiente,
10 ya que el peso molecular se reduce claramente por lavado con
agua caliente.

Durante la polimerización se excluyen en todo lo
posible el agua, los alcoholes y otras sustancias que inter-
fieren, y el oxígeno.

15 La viscosidad relativa del producto depende de las
cantidades de catalizadores y acelerante usadas. Para obte-
ner un producto que pueda hilarse en fibras, la viscosidad
relativa ha de ser al menos 2,2. Preferiblemente, se prepara
un nylon-4 que tiene una viscosidad relativa entre alrededor
20 de 3,0 y 6,0, aunque también son posibles las viscosidades
superiores. La preparación de polímeros de peso molecular su-
perior, sin embargo, requiere mayores cantidades de cataliza-
dor y acelerante, para la misma relación molar de cataliza-
dor/acelerante, y, en el caso de la polimerización en masa,
25 un tiempo de polimerización corto. La expresión viscosidad
relativa es la viscosidad de una solución de 1 gramo de poli-
pirrolidona en 100 ml de ácido sulfúrico del 96% a 20°C di-
vidida por la viscosidad del disolvente a 20°C.

Se dan los siguientes ejemplos de la invención.

30 Ejemplo I

1 Se preparó polipirrolidona dispersando, con agita
ción vigorosa, 100 partes en peso de 2-pirrolidona purifi-
cada por destilación en 200 partes en peso de pentametil-hep
tano, y añadiendo después 2,38% en moles de pirrolidonato
5 de potasio y 0,80% en moles de N-(2-caprolactim)-caprolac-
tama, basados ambos en la cantidad de 2-pirrolidona.

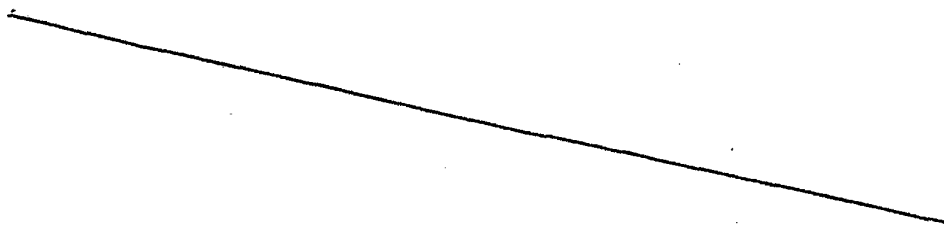
La polimerización se continuó durante 60 horas a
25°C con agitación continua y exclusión de oxígeno y hume-
dad. Una vez completada la polimerización, la polipirroli-
dona resultante se filtró, se lavó cuidadosamente con agua
10 y se secó. La viscosidad relativa era 4,74.

Ejemplo II

Se repitió el procedimiento del Ejemplo I, excepto
en que se usaron 4,82% en moles de pirrolidonato de potasio
15 y 0,83% en moles de N-(2-caprolactim)-caprolactama a 52°C
y un tiempo de polimerización de 24 horas. Se obtuvo así una
polipirrolidona con una viscosidad relativa de 2,84. La con-
versión fue 78%. La distribución de pesos moleculares M_w/M_n
era 2,0.

Ejemplo III

Se repitió el procedimiento del Ejemplo I, excepto
en que se usó una temperatura de 50°C. Las cantidades de ca-
talizador (pirrolidonato de potasio) y de N-(2-caprolactim)-
-caprolactama, y el tiempo de polimerización, la conversión
25 y la viscosidad relativa (η_{rel}) de los polímeros resultan-
tes se indican en la Tabla I.



1 Tabla I

Experimen to	Catalizador % en moles	Acelerante % en moles	Tiempo horas	Conversión %	η_{rel}
3	5,0	2,0	4	65	2,24
4	5,0	1,0	4	76	2,54
5	2,5	1,0	23	80	2,67
6	4,8	0,84	24	70	2,53

10 Ejemplo IV

Se preparó polipirrolidona por polimerización en masa, mezclando 2-pirrolidona, catalizador (pirrolidonato de potasio) y N-(2-caprolactim)-caprolactama, y dejando que la mezcla polimerizase en cilindros de plástico durante 23 horas a 50°C, con exclusión de oxígeno y humedad. El polímero así obtenido se trituró, se extrajo con agua y se secó. Los datos experimentales se indican en la Tabla 2.

15 Tabla 2

Experimen to	Catalizador % en moles	Acelerante % en moles	Conversión %	η_{rel}
7	5,0	0,5	66,5	2,23
8	4,06	0,5	66,5	2,23
9	3,6	0,5	66	2,31
10	4,75	0,26	61	2,90

25 Ejemplo V

Se prepararon varios polímeros de referencia por polimerización en suspensión de un modo similar al procedimiento del Ejemplo I, o por polimerización en masa de un modo similar al procedimiento del ejemplo IV. Las condiciones y los resultados se mencionan en A-D.

30

- 1 A. Polimerización en masa a 50°C durante 72 horas con 0,45%
en moles de N-acetil-pirrolidona y 5,4% en moles de pirro-
lidonato de potasio, que produjo un polímero con una η_{rel}
de 9,4.
- 5 B. La polimerización en masa a 50°C durante 24 horas con
0,30% en moles de CO₂/mol de catalizador y 5,4% en moles de
pirrolidonato de potasio produjo un polímero con una η_{rel}
de 66 y una distribución de pesos moleculares, M_w/M_n , de
3,6.
- 10 C. La polimerización en masa a 50°C durante 5,0 horas con
0,40% en moles de SO₂ y 5,0% en moles de pirrolidonato de
potasio produjo un polímero con una η_{rel} de 25,2.
- D. La polimerización en suspensión a 50°C durante 5 horas
con 0,50% en moles de SO₂ y 5,0% en moles de pirrolidonato
15 de potasio produjo un polímero con una η_{rel} de 25,2.

Estos polímeros A-D y el polímero obtenido en el
Ejemplo II se sometieron a un análisis termogravimétrico
(ATG) y a un análisis térmico diferencial (ATD).

En el examen ATG, una muestra de polímero secada
20 exhaustivamente se calentó desde la temperatura ambiente has-
ta una temperatura de 325°C bajo nitrógeno a la velocidad de
10°C por minuto, mientras se determinaba continuamente el
peso de la muestra. Una pérdida de peso total de menos de
5% se evaluó como "buena" en este examen; una pérdida de pe-
25 so entre 5 y 15%, como "moderada", y una pérdida de más de
15%, "deficiente".

En el examen ATD, una muestra de polímero secada
exhaustivamente se calentó lentamente desde la temperatura
ambiente hasta 325°C bajo nitrógeno, mientras se registraba
30 continuamente el calor absorbido o desprendido por la mues-

1 tra. La gráfica registrada de un polímero termoestable mues-
tra una curva de fusión y una curva de descomposición sepa-
radas, y entonces el polímero se valora como "bueno". La
curva de descomposición de un polímero evaluado como "mode-
5 rado" coincide parcialmente con la curva de fusión.

Las curvas de un polímero evaluado como "déficien-
te" coinciden de modo virtualmente completo, y sólo puede
observarse una curva en el caso de un polímero valorado
"muy deficiente". El examen por ATD se efectuó una vez a una
10 velocidad de calentamiento de 4°C/minuto y una vez a una ve-
locidad de calentamiento de 10°C/minuto. Es más pertinente
el comportamiento en el intervalo de temperatura de 250 a
290°C, particularmente entre 270 y 290°C, ya que el polímero
también se hila en este intervalo de temperatura. A una ve-
15 locidad de calentamiento de 10°C/minuto este intervalo se
atraviesa en 2 minutos, y a 4°C/minuto en 5 minutos. Este
último valor da la mejor aproximación al tiempo de permanen-
cia en el equipo de fusión, de modo que se da la máxima im-
portancia al examen ATD a una velocidad de calentamiento de
20 4°C/minuto. Los resultados del examen por ATD y ATG se indi-
can en la Tabla 3.

Tabla 3

<u>Polímero</u>	<u>ATG</u>	<u>ATD 10°C/min</u>	<u>ATD 4°C/min</u>
A	Bueno	Deficiente	Muy deficiente
25 B	Bueno	Bueno	Moderado
C	Bueno	Bueno	Moderado
D	Moderado	Bueno	Deficiente
Ej. II	Bueno	Bueno	Bueno.

La curva de fusión en el diagrama de 10°C/minuto
30 del polímero obtenido en el Ejemplo II comienza a 250°C con

1 un máximo a 276°C, mientras que la curva de descomposición
 empieza en 286°C con un máximo a 310°C. En el diagrama de
 4°C/minuto, el máximo de la curva de fusión está en 266°C,
 mientras que la curva de descomposición empieza a 275°C.

5 Ejemplo VI

Se repitió la polimerización en suspensión según
 el Ejemplo I, con diferentes cantidades de catalizador y
 acelerante y diferentes tiempos. Los experimentos 11 a 13
 se efectuaron a 50°C y el experimento 19 a 30°C. Los resul-
 10 tados se indican en la Tabla 4. Estos experimentos muestran
 que se obtiene una cantidad menor de polímero con un peso mo-
 lecular más alto a menor temperatura de polimerización (Ex-
 perimentos 15 y 19). También se ve claramente que más cata-
 lizador da lugar a un peso molecular más alto.

15 Tabla 4

Experimen- to	Catalizador % en moles	Acelerante % en moles	Tiempo horas	Conversión %	η rel
11	1,80	0,450	18	65	3,2
12	2,50	0,625	8	48	3,4
13	3,75	0,940	3,5	48	4,0
14	2,50	0,625	16	75	3,2
15	2,50	0,625	10,5	58	3,2
16	2,50	0,400	24	75	5,7
17	2,50	0,250	24	71	6,6
18	3,75	1,130	1,5	36	3,5
19*	2,50	0,625	10,5	33	5,0

* temperatura de polimerización 30°C

Ejemplo VII

La polimerización en masa se efectuó del modo des-
 crito en el Ejemplo IV a 50°C y usando diferentes cantidades

1 de catalizador y acelerante y con diferentes tiempos. Los
 resultados se indican en la Tabla 5. Los experimentos 22-24
 se efectuaron con un tiempo típico de polimerización de 24
 horas, pero los experimentos 20, 21 y 25 muestran que ya
 5 puede conseguirse una conversión favorable en un período
 considerablemente más corto.

Tabla 5

Experimen to	Catalizador % en moles	Acelerante % en moles	Tiempo horas	Conversión %	η_{rel}
10 20	2,50	0,625	8	70	3,1
21	1,80	0,450	8	54	3,1
22	1,80	0,450	24	80	2,7
23	1,50	0,300	24	85	3,2
15 24	1,50	0,300	24	48	4,4
25	5,00	1,250	1,5	51	3,2
26	2,50	0,625	22	71	2,6

Ejemplo VIII

20 Se preparó polipirrolidona del modo descrito en el
 Ejemplo IV, por polimerización en masa de 1000 gramos de pi
 rrolidona con 1,50% en moles de pirrolidonato de potasio y
 0,30% en moles de N-(2-caprolactim)-caprolactama a 50°C, du
 rante un período de 48 horas. El nylon-4 obtenido después
 de moler, lavar y secar tenía una viscosidad relativa de
 25 3,0. La conversión fue 76%.

El examen por ATD y ATG, ambos efectuados con 0,1
 gramo de polímero y con una velocidad de calentamiento de
 4°C por minuto, mostraron que el punto de fusión estaba en
 263°C, y que la degradación ocurre a 273°C. La pérdida de pe
 30 so por calentamiento a 273°C era de 1,89% en peso.

1 Unos 500 gramos del polímero finamente molido y
exhaustivamente secados se hilaron en la máquina LSM ex.
13/24 D de hilado en estado fundido (fabricada por Fourné
5 GmbH en Bonn). El hilado en un hilo blanco transcurrió bien
a una velocidad de producción de 14 g/min. Se usó una extru-
sora de 13 mm con una relación longitud/diámetro de 24, a
90 revoluciones por minuto. La hilera era del tipo
1 x 8 x 0,50. El gradiente de temperatura iba de 170°C en
10 la entrada hasta 270°C, siendo la temperatura del polímero
en la hilera de 270°C. El filamento se estiró en frío cua-
tro veces. El producto resultante, de 16,5 dtex, tenía una
resistencia de 3,0 cN/dtex y un alargamiento en la rotura
de 42%. La viscosidad relativa del polímero hilado era 2,35.

15

20

25

30

13029

1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un procedimiento para la preparación de una poli-2-pirrolidona que puede hilarse a partir de la masa fundida formando un hilo blanco, caracterizado por la polimerización de 2-pirrolidona por medio de un catalizador - aniónico y un acelerante, usando N-(2-caprolactim)-caprolactama como acelerante, en una cantidad entre 0,05 y 5,0% en moles basada en el monómero, y la polimerización se efectúa a una temperatura comprendida entre 25º y 70º C hasta que se ha obtenido un polímero que tiene una viscosidad relativa de al menos 2,2.

15

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la polimerización se lleva a cabo de manera que se obtiene un polímero que tiene una viscosidad relativa comprendida entre 2,2 y 7,0.

20

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, ó 2ª, en el que dicha N-(2-caprolactim)-caprolactama se usa en una cantidad comprendida entre 0,1 y 2,0% en moles.

25

4ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que la relación molar entre catalizador y acelerante está comprendida entre 2:1 y 10:1.

30

5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que la polimerización se

mCe

1 - efectúa en un vehículo líquido en el que ni el monómero ni
el polímero son sustancialmente solubles.

5 6a.- Un procedimiento según la reivindicación 1a,
en el que la polimerización se lleva a cabo de manera que
se obtiene un polímero dotado de una viscosidad relativa
comprendida entre 3,0 y 6,0.

10 7a.- Un procedimiento según la reivindicación 1a,
en el que la polimerización se lleva a cabo de manera que
se obtiene un polímero dotado de una viscosidad relativa
comprendida entre 2,2 y 7,0, el cual muestra una pérdida
de peso de menos de 5% en peso cuando se calienta desde
20°C hasta la aparición de degradación térmica a un régi-
men de 4°C por minuto, tiene una relación entre las visco-
sidades relativas, después y antes del hilado en estado
15 fundido, comprendida entre 0,50:1 y 0,95:1, y tiene una
viscosidad relativa, despues del hilado en estado fundido,
de al menos 1,90.

20 8a.- UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA
POLI-2-PIRROLIDONA.

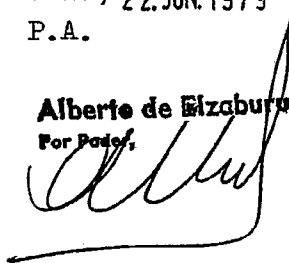
Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede, y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 22 JUN. 1979

P.A.

Alberto de Elizaburu
For Patet,



30

