

AÑO

Expediente núm.



244486

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

244486

CERTIFICADO DE ADICION

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

un **CERTIFICADO DE ADICION** en España,

a favor de

COURTAULDS LIMITED, entidad inglesa....., de nacionalidad
..... domiciliado en16, St. Martin's-le-Grand,
~~Saint-Martin~~ Londres, Inglaterra..... núm.

por:

« Mejoras introducidas

.....», en el objeto de la patente principal núm. 230.933
que fué concedida en 1 de marzo de 1957 por

« Procedimiento para la obtención de soluciones de
poliacrilonitrilo".....

2º CERTIFICADO DE ADICION

Br. 31267/57



2 4 4 4 8 6

Memoria Descriptiva

sobre:

"Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 230.933, concedida en 1 de marzo de 1957, por "Procedimiento para la obtención de soluciones de poliacrilonitrilo".

=====

Solicitante: COURTAULDS LIMITED, entidad inglesa, residente en 16, St. Martin's-le-Grand, Londres, Inglaterra.

=====

- Este invento se refiere a la producción de soluciones de poliacrilonitrilo y a la obtención, partiendo de las mismas, de artículos moldeados tales como hilos, hebras, filamentos, fibras cortas, cintas, películas y similares, a continuación denominadas, en general, "hilos".
5. La denominación "poliacrilonitrilo" tal como se usa en esta Memoria comprende los polímeros sencillos de acrilonitrilo, y los copolímeros que contengan, por lo menos, 80% de acrilonitrilo en la molécula, junto con hasta el
10. 20% de uno o más compuestos polimerizables distintos, tales



como estireno, acrilato de metilo y acetato de vinilo o productos de adición, susceptibles de teñirse, tales como la vinil piridina.

- La Memoria de la patente principal 230.933,
5. describe un procedimiento para la producción de una solución de poliacrilonitrilo, según la definición anterior, que comprende el disolver acrilonitrilo, junto con los demás compuestos copolimerizables cuando se emplean, en una solución concentrada de un tiocianato inorgánico y el polimerizar el monómero o monómeros en
10. solución, en presencia de un catalizador de polimerización no-oxidante, que forme radicales libres; como ejemplos de catalizadores adecuados mencionados en la Memoria, figuran los compuestos azoicos.
15. Cuando las soluciones se preparan de este modo utilizando catalizadores azoicos, existe una tendencia a desarrollarse un color amarillo en la solución y a que este color persiste en las fibras eventualmente obtenidas de dicha solución. En la Memoria de nuestra Patente
20. 238.601, se propone reducir la decoloración, llevando a cabo la polimerización en presencia de un catalizador azoico y de un agente de reducción, tal como el dióxido de tiourea que es inerte para el compuesto azoico, en las condiciones de polimerización.
25. Este invento tiene por objeto introducir nuevas mejoras en la reducción del color.
- De acuerdo con este invento, el procedimiento de polimerización descrito en la Memoria de la Patente
30. 230.933, se aplica en una solución concentrada de tiocianato de sodio o de calcio, que contenga iones de amonio, que



pueden introducirse añadiendo el amoníaco a la solución, o agregando a la misma una sal amónica, con preferencia el tiocianato amónico.

5. Se han obtenido algunas mejoras en el color de la solución de polimerización, con pequeñas proporciones, por ejemplo del orden de 0,01% á 0,02% de iones de amonio, sobre la base del peso del disolvente, presente en la solución de polimerización, y se obtienen ulteriores mejoras empleando proporciones mas elevadas de iones de amonio, por ejemplo del orden de 0,05% á 0,5%, y aun mas elevadas.

10. Se obtienen ulteriores mejoras empleando proporciones mas elevadas de iones de amonio, por ejemplo del orden de 0,05% á 0,5%, y aun mas elevadas.

La solución contiene también, con preferencia, un agente reductor, tal como se describe en la Memoria de la Patente 238.601, prefiriéndose el dióxido de tiourea.

15. Se utilizan, preferentemente, proporciones de 1% á 3% de dióxido de tiourea, con respecto al peso del monómero o monómeros.

La mejora obtenida añadiendo iones de amonio de acuerdo con este invento, se evidencia por los ejemplos siguientes, en los que las partes y porcentajes son en peso.

20.

EJEMPLO 1.

En una solución acuosa al 50% de tiocianato sódico, se disolvió una mezcla de 92 mols por ciento de acrilonitrilo, y 8 mols por ciento de acrilato de metilo, para formar una solución al 10%, y se añadió 1% de azo-bis-isobutironitrilo, con respecto al peso de los monómeros. La solución (pH 8.0) se dividió en 3 partes, A, B, C.

25.

La parte A se calentó durante 90 minutos a 80°C.

30.

sin mas adiciones.



A la parte B se le añadió 0,4% de tiocianato amónico, sobre la base del peso del disolvente, y la mezcla se calentó a 80°C. durante 90 minutos.

5. A la parte C se le añadió 0,4% de tiocianato amónico (alrededor de 0,1% de iones de amonio) y 0,15% de dióxido de tiourea, ambos productos sobre la base del peso del disolvente.

10. Los colores de las soluciones, cada una de las cuales contenía alrededor de 8,25% de polímero, medidos con respecto a una escala de cromato, fueron como sigue.

A	150
B	100
C	20

15. La escala de cromato se define como la concentración de cromato potásico acuoso en miligramos/litro necesaria para igualarse al color de las soluciones de polímero.

20. En otro ensayo, la solución de polímero descrita como conteniendo 0,4% de tiocianato amónico y 0,15% de dióxido de tiourea, se expulsó a través de una boquilla de orificios múltiples, al interior de un baño coagulante constituido por una solución acuosa al 10% de tiocianato sódico. Las fibras obtenidas, después de las etapas normales de lavado y tensado, presentaban la mejora esperada en el color.

25.

EJEMPLO 2.

30. En una solución acuosa al 50% de tiocianato sódico, se disolvió una mezcla de 96 mols por ciento de acrilonitrilo, 3 mols por ciento de acrilato de metilo



- y 1,4 mols por ciento de ácido itacónico, para formar una solución al 18%, y se añadió 1% de azo-bis-isobutironitrilo y 1,5% de dióxido de tiourea, ambos productos sobre la base del peso de los monómeros. La solución se
5. dividió en 2 partes, A y B. La parte A se calentó durante 90 minutos a 82°C., y la parte B se calentó de modo análogo después de haber añadido 8% de tiocianato amónico sobre la base del peso de los monómeros (correspondiente a 0,33% de iones de amonio sobre la base del peso de la solución).
10. El color de la solución A en la escala de cromato era de 300 y el de la solución B, era de 75, Ambas soluciones contenían 12,7% de polímero.
- N O T A
15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo 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
20. de patente presentada en Inglaterra con fecha 7 de octubre de 1.957, nº 31267/57, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del
25. referido invento y por lo que se solicita 2º Certificado de Adición en España: "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 230.933, concedida en 1 de marzo de 1957, por "Procedimiento para la obtención de soluciones de poliacrilonitrilo"; caracterizándose por lo siguiente:
30. 1º.- Mejoras en el procedimiento de obtención



- de una solución de poliacrilonitrilo, objeto de la patente principal caracterizadas por comprender el disolver acrilonitrilo junto con otros compuestos copolimerizables, cuando se usan, en una solución concentrada
5. de tiocianato sódico o cálcico que contenga iones de amonio, y el polimerizar el monómero o los monómeros en solución, en presencia de un catalizador no oxidante de polimerización, que forme radicales libres.
- 2º.- Mejoras, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizadas porque la solución
10. contiene de 0,01 á 0,5% de iones de amonio, con respecto al peso del disolvente.
- 3º.- Mejoras, según lo especificado en la reivindicación 2ª, caracterizadas porque la solución
15. contiene de 0,05 á 0,5% de iones de amonio, con respecto al peso del disolvente.
- 4º.- Mejoras, según lo especificado en la reivindicación 1ª, 2ª o 3ª, caracterizadas porque la solución contiene además un agente reductor.
20. 5º.- Mejoras, según lo especificado en la reivindicación 4ª, caracterizadas porque el agente reductor empleado es el dióxido de tiourea.
- 6º.- Mejoras, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizadas
25. porque el catalizador usado es el azo-bis-isobutironitrilo.
- 7º.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal n° 230.933, concedida en 1 de marzo de 1957, por "Procedimiento para la obtención de soluciones de poliacrilonitrilo"; tal y como queda
30. substancialmente descrito en la presente memoria.

244486



1958

- 7 -

Esta memoria consta de siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 6 OCT. 1958

COURTAULDS LIMITED.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET
R. P.