

PATENTE DE INTRODUCCION

B.A. 4389/58



25 5762

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento de obtención de soluciones de poliacrilonitrilo".

-----

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

-----

Este invento se refiere a la obtención de soluciones de poliacrilonitrilo y a la preparación, partiendo de dichas soluciones, de artículos moldeados, tales como hilos, fibras, filamentos, fibras cortas, cintas, películas y similares, a continuación denominadas

5.

25 5762



1960

- 2 -

en general "hilos". La denominación "poliacrilo nitrilo" tal como se usa en esta memoria, comprende polímeros simples de acrilonitrilo y copolímeros que contengan por lo menos el 30,6 de acrilonitrilo en la molécula, junto con hasta el 20,6 de uno o más compuestos distintos polimerizables tales como estireno, acrilato de metilo, vinilpiridina, ácido itacónico y acetato de vinilo.

5.

La memoria de la patente española nº 230.993,

describe un procedimiento para la obtención de una

10.

solución de poliacrilonitrilo tal como antes se define,

que comprende el disolver acrilonitrilo, junto con los

demás compuestos copolimerizables, cuando se usan, en

una solución concentrada de un tiocianato inorgánico tal

como tiocianato sódico y el polimerizar el monómero o

15.

monómeros en solución, en presencia de un catalizador de

polimerización no oxidante, que forme radicales libres;

son ejemplos de catalizadores adecuados mencionados en

la memoria, los azo-compuestos, siendo el catalizador

preferido el azo-bis-isobutironitrilo.

20.

Cuando las soluciones de poliacrilonitrilo se

preparan de este modo utilizando azo-catalizadores, existe

una tendencia a desarrollarse un color amarillo en la

solución y a que este color persista en los hilos

eventualmente obtenidos de la solución. La memoria de la

25.

patente española nº 238.601 describe y reivindica un

método para reducir esta decoloración realizando la

polimerización en disolvente, en una solución concentrada

de un tiocianato inorgánico con un pH de 6 á 8, en presencia

de un azo-compuesto tal como azo-bis-isobutironitrilo y

30.

de un agente de reducción, por ejemplo dióxido de tio-



urea que es inerte para el azo-compuesto en las condiciones de polimerización.

Se ha comprobado que el color de las soluciones de poliacrilonitrilo obtenidas como se describe en la

5. patente española nº 230.933 empleando azo-catalizadores y especialmente azo-bis-isobutironitrilo, es sensible al pH de la mezcla de reacción, dándose este caso en presencia o en ausencia de un agente reductor, como se describe en la patente española nº 238.601; consiguientemente,
10. se obtienen mejoras acusadas en el color de las soluciones y de los hilos obtenidos de las mismas, trabajando con valores específicos de pH inferiores a los límites de 6 á 8 especificados en la patente española nº 238.601.
15. De acuerdo con este invento, el procedimiento de polimerización descrito y reivindicado en la memoria de la patente española nº 230.933 utilizando un azo-catalizador y, si se desea, un agente de reducción como se describe en la patente española nº 238.601, se lleva a cabo con un valor de pH del orden de 3,5 á 5,5 y, con preferencia, de 4 á 5.
20. De acuerdo con este invento, por tanto, un procedimiento para la obtención de una solución de un polímero de acrilonitrilo, o de un copolímero que contenga por lo menos 80,6 en peso de acrilonitrilo en la molécula, comprende el disolver acrilonitrilo, junto con uno o más compuestos copolimerizables, cuando estos se usan, en una solución concentrada de un tiocianato inorgánico y el polimerizar el monómero o monómeros en la
25. solución, en presencia de un azo-catalizador de polime-
- 30.



rización no oxidante que forme radicales libres, manteniéndole el valor del pH de la solución, durante la polimerización entre 3,5 y 5,5 y, con preferencia de 4 á 5.

5. El procedimiento de este invento se aplica, con preferencia, en presencia de un agente reductor tal como dióxido de tiourea, que es inerte para el azo-catalizador, tal como se describe en la patente española nº 238.601.

10. Las soluciones obtenidas por el procedimiento de este invento, pueden expulsarse directamente a través de hileras en baños de coagulación, para formar hilos.

15. La solución de tiocianato preferida para usarse en este invento, es la solución de tiocianato sódico siendo por lo menos de 40% y con preferencia de 45 á 55% en peso, la concentración de la solución, pueden sin embargo usarse otros tiocianatos, por ejemplo el tiocianato cálcico. La solución es, con preferencia, una solución acuosa, pero pueden emplearse soluciones acuoso-alcohólicas.

20. El azo-catalizador preferido para usarse en este invento es el azo-bis-isobutironitrilo, pero pueden usarse también otros azo-compuestos descritos en la patente española nº 130.933, por ejemplo los ésteres de ácido azo-isobutírico, así como los azo-compuestos descritos en la patente británica nº 626.155.

25. Cuando en la solución de polimerización se utiliza un agente reductor, el agente preferido es el dióxido de tiourea y se han obtenido hilos con una decoloración muy pequeña o nula, empleando una solución acuosa concentrada de tiocianato sódico (45 á 55% en peso),
- 30.

25 5762



- 5 -

con azo-bis-isobutironitrilo como iniciador y dióxido de tiourea como agente reductor (de 1 á 3% en peso sobre la base del peso de los monómeros) y trabajando a un pH del orden de 4 á 5. En lugar del dióxido de tiourea pueden

5. usarse otros agentes reductores tales como el sulfoxilato de formaldehído sódico y el metabisulfito sódico, en lugar del dióxido primeramente citado que es el compuesto preferido.

10. Cuando para formar una solución concentrada se disuelven en agua cristales de tiocianato sódico que se encuentran en el comercio, el valor del pH de la solución varía ligeramente, según el origen de suministro, pero en general el valor del pH de la solución será del orden de 7 á 8. Los compuestos neutros polimerizables tales
15. como el acrilonitrilo y el acrilato de metilo, no ejercerán prácticamente efecto alguno sobre el pH de tal modo que será necesario añadir un reactivo ácido tal como ácido clorhídrico para rebajar el pH de la mencionada solución al valor deseado de 3,5 á 5,5 y, con preferencia, de
20. 4 á 5. Cuando se añade dióxido de tiourea a la solución de tiocianato, el pH se reducirá y con alrededor del 1% de dióxido de tiourea presente (sobre la base del peso de los monómeros, el pH será en general inferior a 4 y se precisará el ajuste del pH. Cuando se use un compuesto
25. polimerizable ácido, por ejemplo ácido itacónico, en combinación con el acrilonitrilo, el pH en presencia o ausencia del dióxido de tiourea será apreciablemente inferior a 3,5 que es el de empleo en este invento, y en todos estos casos es necesario añadir un alcali tal como la sosa
30. cáustica a la mezcla, para elevar el valor del pH a la



gama deseada.

Cuando la solución de tiocianato, o una parte de ella, se ha obtenido recuperando y evaporando la solución de filatura obtenida expulsando la solución de polímero en un baño coagulante acuoso, el valor del pH de la solución es generalmente un poco inferior al de una solución preparada con cristales recién disueltos, a causa del hecho de que la solución se compensa corrientemente.

5.

10.

Añadiendo alrededor de 1 a 3% de dióxido de tiourea (con respecto al peso de los monómeros), el valor del pH de la solución resultante será generalmente del orden de 6, de tal modo que resulta todavía necesario ajustar el valor del pH como se describe en el párrafo anterior.

15.

Al aplicación este invento en la práctica, es importante que toda la polimerización se realice con un pH del orden de 3,5 a 5,5. Los experimentos han demostrado que en ausencia de agentes de compensación, el valor del pH de la solución de polimerización cualquiera que sea su valor inicial, tiende a aproximarse a 7. Así, si el pH

20.

es inferior a 7 inicialmente, tiende a aumentar, y si es superior a 7 al principio, tiende a descender. Es pues por tanto deseable que el valor inicial del pH sea tal que cualquier cambio que se realice durante la polimerización no haga que el pH esté fuera de los límites usados en este

25.

invento, o que se añadan a la solución de polimerización agentes de compensación, por ejemplo acetato sódico, para impedir que se verifique un cambio apreciable de pH; en otro método de proceder, el valor del pH puede medirse a intervalos adecuados, y ajustarse como se desea añadiendo

30.

un reactivo ácido.



- 7 - 25 5762

Con las fibras de tipo acrílico, constituye práctica corriente el estabilizar las fibras de que se trate destinadas a usos textiles, por una operación de tratamiento con vapor, por ejemplo tal como se describe

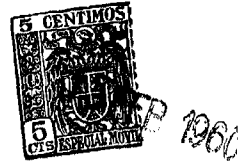
5. en la patente norteamericana nº 2.748.426 en la que, parte de la fibra térmicamente tensada, se suelta sometiéndola a vapor de 0,35 á 1,4 kg/cm<sup>2</sup>. En tal procedimiento, la decoloración se presenta generalmente constituyendo una particularidad molesta cuando las fibras han de usarse luego para tonos pálidos. Polimerizando con valores reducidos del pH, de acuerdo con este invento, el grado de decoloración por tratamiento con vapor disminuye apreciablemente.

10. Trabajando en la gama de valores de pH indicados en este invento, el color de la solución de filatura mejora, el color de las películas o fibras obtenidas de la solución de filatura se mejora, y la proporción de decoloración que se presenta cuando la fibra se somete a tratamiento por vapor a presión super-atmosférica, disminuye acusadamente.

Este invento se aclara por los ejemplos siguientes en los que las partes y porcentajes son ponderales.

EJEMPLO 1.

25. Se disolvió 0,75 de parte de azo-bis-isobutironitrilo en una mezcla de 69,75 partes de acrilonitrilo y 4,5 partes de acrilato de metilo. Se disolvió 0,75 de parte de dióxido de tiourea en 425 partes de una solución acuosa al 51% de tiocianato sódico, y se mezclaron las dos soluciones. Se añadió una solución que contenía 0,75
30. de parte de ácido itacónico y la solución obtenida, cuyo



- 8 - 25 5762

pH era de 2,8, se dividió en cinco partes. Estas soluciones se ajustaron a valores de pH de 4, 5, 6, 7 y 8 respectivamente por la adición de hidróxido sódico, y luego se calentaron a 80°C. durante una hora para llevar a cabo la

5. polimerización. En todo este ejemplo, los valores de pH se midieron en un aparato para este fin, empleando un electrodo de vidrio de litio.

El pH de cada solución polimerizada se midió y se determinó la concentración de polímero de la misma.

10. El color de la solución después de la dilución al 2,5% de concentración de polímero con disolvente se midió también como densidad óptica (O.D.) utilizando una célula de 2 cm.

Los resultados figuran en la tabla siguiente:

15.

pH de la solución antes de la polimerización	pH de la solución después de la polimerización	% de conversión	Densidad óptica de la solución (2,5% de polímero)
--	--	-----------------	---

20.

4	4.25	77	0.04
5	5.5	78	0.062
6	6.4	76	0.17
7	6.8	80	0.182
8	7.1	83	0.18

25.

Las cinco soluciones de filatura preparadas de este modo, se hilaron en agua destilada, y los hilos resultantes se tensaron ocho veces en vapor, se lavaron para eliminar el tiocianato, y se secaron. Las fibras preparadas de las soluciones con valores iniciales de pH de 7 y 8,

30.

eran de un color crema pálido, las desoluciones de pH de

25 57 62



- 9 -

- un valor de 6, estaban algo menos coloreadas, y las de pH 4 y pH 5, eran realmente blancas. Las fibras obtenidas de la solución de pH 5 y las preparadas partiendo de la solución de pH 8, se colocaron en un autoclave de 1,4 kg/cm<sup>2</sup> de presión del vapor, durante 20 minutos. Las fibras preparadas de la solución de pH 8, eran de color acusadamente amarillo, mientras que las obtenidas de la solución de pH 5, estaban mucho menos decoloradas siendo similares a la fibra de pH 8 sin tratamiento por vapor.

EJEMPLO 2.

- Se disolvieron 141 partes de acrilonitrilo, 9 partes de acrilato de metilo y 1,5 partes de azobis-isobutironitrilo, en 850 partes de una solución acuosa al 50% de tiocianato de sodio; el pH de la solución era 7,5. La solución se dividió luego en 2 partes. Una parte (A) se dejó inalterada y el pH de la otra parte (B) se ajustó a 4,5 con ácido clorhídrico.

- Las dos soluciones A y B se sumergieron a continuación durante 45 minutos, en tubos, en un baño de agua a 80°C. para realizar la polimerización y obtener soluciones adecuadas para la filatura. Para la solución A que empezó con un pH de 7,5, el color era 350, la concentración de polímero en la solución, era de 11,9% y el pH final, era 7,1. Para la solución B, el color era de 200, la concentración de polímero, 13,6%, y el pH final, 5.

- Las mediciones de color indicadas en este ejemplo, son las concentraciones en miligramos por litro de la solución acuosa, de cromato potásico que con cuerda con



el color de la solución de polímero.

EJEMPLO 3.

5. Se disolvieron 141 partes de acrilonitrilo, 9 partes de acrilato de metilo y 2,5 partes de ester etílico de ácido azo-isobutírico, en 850 partes de solución de tiocianato sódico al 50%. El pH de la solución era de 7,8. La solución se dividió en 4 partes, y el pH de las mismas se ajustó añadiendo ácido clorhídrico acuoso de 3,5, 4,5, 5,5 y 6,5 respectivamente. Las cuatro soluciones se calentaron a continuación en el mismo baño de agua, a 10. 77°C. para realizar la polimerización.

La solución de pH inicial 3,5 tenía un pH final de 3,8 y su color era amarillo pálido.

15. La solución de pH inicial 4,5 tenía un pH final de 4,9 y su color era amarillo pálido.

Las soluciones de pH inicial 5,5 y 6,5, tenían valores finales de pH de 5,6 y 6,6, respectivamente, y ambas soluciones eran de color castaño y desde luego inferiores a las otras dos soluciones.

20. N O T A

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 25. en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España: "Procedimiento de obtención de soluciones de poliacrilonitrilo"; caracterizándose por lo siguiente:

30. 1ª.- Procedimiento de obtención de soluciones



25 57 62

- 11 -

- de poliacrilonitrilo, caracterizado por comprender el disolver acrilonitrilo, junto con uno o más compuesto copolimerizables, cuando estos se emplean, en una solución concentrada de un tiocianato inorgánico, y el polimerizar el monómero o monómeros en la solución, en presencia de un catalizador de azo-polimerización no oxidante y formador de radicales libres, manteniéndose entre 3,5 y 5,5 el valor del pH de la solución durante la polimerización.
5. 2º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque el valor del pH de la solución, durante la polimerización, se mantiene entre los límites de 4 á 5.
10. 3º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, y 2ª, caracterizado porque la polimerización se realiza en presencia de un agente reductor, inerte para el azo-catalizador.
15. 4º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 3ª, caracterizado porque el agente reductor usado es el dióxido de tiourea.
20. 5º.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador usado es el azo-bis-isobutironitrilo.
25. 6º.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución del tiocianato inorgánico, es una solución acuosa.
30. 7º.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tiocianato inorgánico empleado es el tiocianato

25 57 62



código.

39.- Procedimiento de obtención de soluciones de poliacrilonitrilo; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

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

Madrid,

15 FEB 1960

COURTAULDS LIMITED.

J. GARCÍA ACEBO Y MOJER