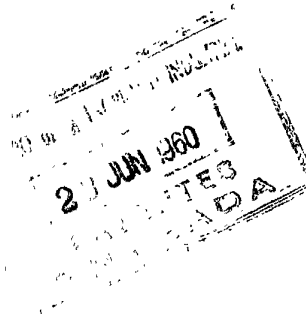
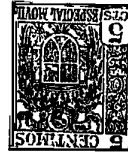


259164



1er CERTIFICADO DE ADICION

Br.21805/59

259164

## Memoria Descriptiva

sobre:

"Mejoras introducidas en el objeto de la patente  
"principal n° 230.933 concedida en 1° de marzo de  
"1957, por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SOLUCIONES  
"DE POLIACRILONITRILLO".

=====

Solicitante:

COURHAULDS LIMITED, entidad inglesa, domiciliada en  
16 St.Martin's -le-Grand, LONDRES, Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a la producción de copolímeros que contengan por lo menos el 80% de acrilonitrilo.

- En la memoria descriptiva de la patente principal n° 230.933 de la sociedad solicitante, se ha descrito un procedimiento de polimerización por disolvente, para la producción de poliacrilonitrilo, denominación que comprende copolímeros que contengan por lo menos 80% de acrilonitrilo con hasta el 20% de uno o más compuestos copolimerizables,
5. disolviendo acrilonitrilo, junto con los demás compuestos copolimerizables, cuando se emplean, en una solución
- 10.



acuosa o acuoso/alcohólica concentrada de un tiocianato inorgánico y polimerizando el monomero o monomeros en solución en presencia de un catalizador de polimerización no oxidable que forme radicales libres.

5. Es sabido que el poliacrilonitrilo es de difícil teñido y, consiguientemente, se ha propuesto incluir en la mezcla polimerizable uno o más compuestos que se copolimericen con el acrilonitrilo, para producir copolímeros dotados de propiedades de teñido mejoradas. Los aditivos susceptibles de teñirse pueden incluirse como monomeros copolimerizables, en la solución de tiocianato inorgánico en el procedimiento de la patente antes citada.

10. Sin embargo, al aplicar el procedimiento de polimerización en disolvente, es conveniente que el aditivo monomero susceptible de teñirse que se emplea, tenga una reactividad comparable con la del acrilonitrilo; en caso contrario han de utilizarse proporciones de aditivo muy superiores a las que realmente se polimerizan para formar el copolímero.

15. Se ha comprobado que el ácido metalil-sulfónico y sus sales, tienen una reactividad sorprendentemente elevada en solución concentrada en tiocianato. Consiguientemente, este invento, comprende la producción de un copolímero de ácido metalil-sulfónico o de una sal del mismo, y acrilonitrilo, conteniendo el copolímero, por lo menos, 80% en

20. peso de acrilonitrilo, por disolución del acrilonitrilo y del ácido metalil-sulfónico o una sal del mismo, en una solución acuosa o acuoso/alcohólica concentrada de un tiocianato <sup>in-</sup>orgánico y polimerizando los monomeros en solución,
25. en presencia de un catalizador de polimerización, no oxidable,
- 30.



25 0184



tiocianato es acuosa con preferencia.

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

EJEMPLO 1.-

5. Se preparó una mezcla formada por 520 partes de una solución acuosa de tiocianato sódico al 50%, 92 partes de acrilonitrilo, 6 partes de acrilato de metilo, 1,23 partes de metalil-sulfonato sódico, 1,5 partes de dióxido de tiourea y 0,65 parte de azo-bis-isobutironitrilo. Esta
10. mezcla se hizo pasar continuamente a través de un recipiente en el que se calentó a 76° C. El tiempo medio de permanencia en el recipiente fué de 85 minutos.

15. El polímero resultante, obtenido en una conversión del 76%, contenía 1,21% de metalil-sulfonato sódico que indicaba un grado de reacción, para la sal, del mismo orden que para el acrilonitrilo. La viscosidad intrínseca del copolímero era de 1,55.

EJEMPLO 2.-

20. Las condiciones de reacción eran las mismas indicadas en el Ejemplo 1, pero se utilizaron 1,87 partes de metalil-sulfonato sódico. El copolímero contenía 1,98% de metalil-sulfonato sódico y su viscosidad intrínseca era de 1,75.

EJEMPLO 3.-

25. Las condiciones de reacción fueron las mismas indicadas en el Ejemplo 1, pero se usaron 2,77 partes de metalil-sulfonato sódico. El copolímero contenía 3,03% de metalil-sulfonato sódico, y su viscosidad intrínseca era de 1,52

30. En una serie correspondiente de ensayos utilizando 1, 2 y 3 partes de alilsulfonato sódico, los copolímeros a



una conversión de 70% aproximadamente en cada caso, contenían 0,21, 0,33 y 0,50 respectivamente de alil-sulfonato sódico combinado, de tal modo que con esta sal los copolímeros contenían únicamente de 1/5 a 1/6 del monomero usado.

5.

EJEMPLOS 4 a 8.-

En la Tabla siguiente se indican las condiciones de reacción, de obtención, las cantidades relativas de los monomeros, y las características de los polimeros producidos, para una serie de polimerizaciones a un pH de 5 partiendo de una solución de monomero que contenía los componentes siguientes.

	Mezcla de monomero	16 partes
	Dioxido de tiourea	0,24 partes
	Catalizador libre de radicales	0,12 "
15.	Tiocianato sódico	41 "
	Agua	43 "

Ejemplo No.	4	5	6	7	8
Metilil sulfonato sódico	2.2%	2.2%	1.88%	1.55%	1.88%
Acrilato de metilo					
Acrilonitrilo	93.8%	87.8%	92.12%	92.45%	92.12%
Temperatura de reacción °C.	78	78	82	78	82
Tiempo de reacción (minutos)	91.5	91.5	91.5	91.5	113.0
Metilil sulfonato sódico en polímero	1.85%	1.85%	1.50%	1.07%	1.50%
Viscosidad intrínseca del polímero	1.70	1.72	1.50	1.70	1.43



EJEMPLO 9.-

259164

Se polimerizó la solución monomérica siguiente a un pH de 5, durante 91,5 minutos, a 82° C.

5. Mezcla monomérica 16 partes
- |  |                                 |
|--|---------------------------------|
|  | }1,88% metalil-sulfonato sódico |
|  | }6,00% acrilato de metilo       |
|  | }92,12% acrilonitrilo           |
- Dióxido de tiourea 0,24 partes
- Catalizador libre de radicales 0.16 parte
- Tiocianato sódico 41 partes
- Agua 43 partes.
10. El polímero obtenido contenía 1,50% de metalil-sulfonato sódico y poseía una viscosidad intrínseca de 1,45.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del
15. 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 de patente presentada
20. en Inglaterra con fecha 25 de junio de 1959 nº 21.805 acogiéndose, por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Primer Certificado de Adición en España : "Mejoras introducidas en
25. el objeto de la patente principal nº 230.933 concedida en 1º de marzo de 1957 por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SOLUCIONES DE POLIACRILONITRILLO"; caracterizándose dichas mejoras por lo siguiente:

1º.- Mejoras en el procedimiento para la obtención



de soluciones de poliacrilonitrilo, objeto de la patente principal, caracterizadas porque uno de los monómeros es el ácido metalil-sulfónico o una de sus sales.

5. 2ª.- Mejoras, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizadas por polimerizarse otro monómero con el acrilonitrilo y el ácido metalil-sulfónico o sal del mismo.

10. 3ª.- Mejoras, según lo especificado en la reivindicación 2ª, caracterizado porque el otro monómero es acetato de vinilo, estireno o acrilato de metilo.

4ª.- Mejoras, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque la cantidad de ácido metalil-sulfónico o de sal del mismo es de 0,5 a 5% en peso de la mezcla monomérica.

15. 5ª.- Mejoras, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizadas por emplearse la sal sódica del ácido metalil-sulfónico.

20. 6ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 230.933 concedida en 1º de marzo de 1957 por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SOLUCIONES DE POLIACRILONITRILLO"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

COURTAULDS LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y MOYET