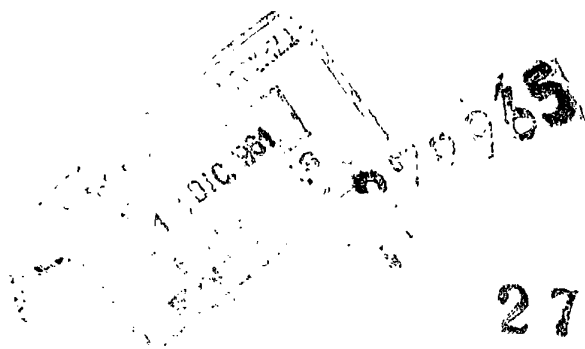


PATENTE DE INVENCION  
=====

Br. 42957/60.  
=====



272 965

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

" Procedimiento de obtención 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 adecuadas para  
usarse en la fabricación de artículos conformados,  
tales como fibras (comprendiendo tanto las fibras  
de filamentos continuos como las fibras cortas)

5.



películas y cintas. Por "poliacrilonitrilo" se indican tanto los homopolímeros de acrilonitrilo como los copolímeros que contengan, por lo menos 80% en peso de unidades de acrilonitrilo. Estos

5. copolímeros pueden ser los productos de copolimerización con acrilonitrilo de otros monómeros tales como estireno, acrilato de metilo, ácido itáconico, ácido metalil-sulfónico y sus sales, acetato de vinilo y vinil-piridina. Este invento es aplicable especialmente a copolímeros que contengan de 90 a 95% en peso de unidades de acrilonitrilo.

Se ha propuesto preparar estas soluciones de poliacrilonitrilo, polimerizando acrilonitrilo, si se desea en presencia de otros monómeros

15. polimerizables tales como los antes indicados, en solución en sulfóxido de dimetilo o en una mezcla de este cuerpo con un diluyente que no sea disolvente del polímero, por ejemplo agua. La
20. reacción se favorece corrientemente por el empleo de un iniciador adecuado o un sistema iniciador conveniente, por ejemplo un sistema dependiente de la iniciación de radical libre.

- Se ha observado ya que la decoloración
25. de la solución puede ocurrir durante la polimerización, y que la decoloración puede comunicarse a los artículos conformados, obtenidos de la solución de polímero resultante. Especialmente en la producción de fibras, la decoloración puede ser

30. un gran inconveniente.



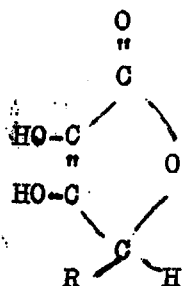
772 985

Un objeto de este invento es disminuir o eliminar dicha decoloración de la solución de polimerización.

5. De acuerdo con este invento, la polimerización se lleva a cabo por iniciación de radical libre en sulfóxido de dimetilo o en una mezcla que lo contengan, que sea un disolvente del monómero o monómeros y del polímero, en presencia de un agente reductor inerte en las condiciones, de polimerización.
- 10.

15. Los radicales libres pueden obtenerse por la influencia de la luz actínica sobre la solución de monómero, o añadiendo un iniciador formador de radicales libres. Así, pueden incorporarse a la solución varios azo-iniciadores, por ejemplo azo-bis-isobutiro-nitrilo, azo-bis-isobutiramida y ésteres de ácido azo-bis-isobutírico.

20. Pueden usarse distintos agentes reductores, entre los cuales pueden citarse específicamente el dióxido de tiurea (llamado también ácido formamidina-sulfinico) y el ácido hidrazo-isobutírico. Otro grupo de agentes reductores adecuados, tienen la formula general





- en la que R es alkilo, alkilo sustituido o hidrógeno. El grupo comprende el ácido ascórbico y sus análogos, por ejemplo ácido d-xiloascórbico, el ácido eritroascórbico y el ácido araboascórbico, y
5. los compuestos pueden usarse en su forma ácida o en forma de una sal correspondiente.

- La cantidad de agente reductor empleado, depende de la elección del mismo, pero en general es pequeña comparada con la cantidad total
10. de monómero. Por ejemplo, se prefiere no usar más del 1,5% en peso, y, con preferencia, alrededor de 0,5% en peso de dióxido de tiourea, sobre la base del peso total de monómero; Las cantidades superiores a 1,5% aproximadamente tienen un efecto cre-
15. cientemente adverso sobre la polimerización, dando lugar a conversiones reducidas y a polímeros de baja viscosidad intrínseca. Utilizando ácido hidrazoisobutírico, por el contrario, es posible emplear cantidades de agente reductor de hasta 5%
20. aproximadamente, en peso, sobre la base del monómero total. Sin embargo, alrededor de 0,7% del agente reductor es una cantidad óptima que proporciona un descenso satisfactorio de la decoloración. Si se emplea un agente reductor de la fórmula
25. general indicada o una sal correspondiente, la cantidad utilizada, es con preferencia de 0,1 a 2% del <sup>total</sup> peso de los monómeros.

- Aunque es corrientemente conveniente llevar a cabo la polimerización en un disolvente
30. constituido solamente por sulfóxido de dimetilo,



- es igualmente posible utilizar mezclas de este último con otros solventes o no-solventes para el monómero o monómeros y/o el polímero, siempre a condición de que la mezcla resultante siga siendo un
5. solvente eficaz para el monómero o monómeros, y el polímero. Por ejemplo, la mezcla puede comprender sulfóxido de dimetilo con 5% de agua o con hasta el 30% de acetona o cloruro de metileno, calculándose los porcentajes sobre la base del
10. peso total de la mezcla de solventes. Un efecto del segundo líquido puede ser disminuir la proporción de polimerización y/o la viscosidad intrínseca del polímero resultante, aunque el agua tiene ligeramente este efecto.
15. Es también posible emplear sulfóxido de dimetilo que contenga en solución una sal inorgánica. Aunque algunas de estas sales proporcionan un descenso en el grado de polimerización el cloruro cálcico produce un aumento en la proporción.
20. Por la aplicación de este invento, se obtiene una solución polimérica perfeccionada que, al convertirse en artículos conformados, tal como fibras, dá origen a un producto menos deco-
25. loreado que el susceptible de obtenerse si se omite el agente reductor. Esta mejora puede ser visible como decoloración reducida de la misma solución de polímero, pero aun en el caso de que la solución aparezca inalterada, se obtiene un pro-
30. ducto conformado menos decolorado.



Este invento se describe a continuación más detalladamente por medio de los ejemplos siguientes, en los que las partes y porcentajes son ponderales.

5. EJEMPLO - 1.

Se prepararon dos soluciones que contenían 74,75 partes de sulfóxido de dimetilo, 23,50 partes de acrílo-nitrilo, 1,50 partes de acrilato de metilo y 0,12 parte de azo-bis-isobutironitrilo.

10. A una de las soluciones se añadió 0,25 parte de dióxido de tiourea. Las soluciones se prepararon a 20°C y luego se calentaron a una temperatura del orden de 60° a 65°C, conservándose durante un período a esta temperatura. El agente reductor
15. tendía a retardar el grado de polimerización y, por tanto, se hizo necesario polimerizar durante 4 horas en presencia del agente reductor, y solamente durante 3 horas en ausencia del mismo. La solución de polímero obtenida contenía, en
20. cada caso, alrededor de 12% de polímero. Las soluciones se colocaron sometidas a presión reducida a unos 40°C hasta haberse separado por destilación los monómeros inalterados. Dado que algo de sulfóxido de dimetilo desaparecía también
25. por destilación, las soluciones resultantes tenían una concentración final de polímero de alrededor de 15%.

30. Las soluciones se hilaron en baños constituidos por 35% de agua y 65% de sulfóxido de dimetilo, para obtener fibras de 3 denier .

272965



aproximadamente, que luego se lavaron y secaron.

La tabla siguiente indica las propiedades comparativas de color de las dos soluciones y de las fibras hiladas de las mismas. El color de la fibra se ha calculado como "amarillez de la fibra"

- 5. (Y), de la ecuación siguiente:

$$Y = \frac{R - B}{G}$$

en la que R, B y G son las relaciones de reflectancia en rojo, azul y verde respectivamente

medidas en un colorímetro diferencial "Colormaster". El color "dope masa" se observa como densidad óptica medido a través de un filtro violeta

- 10. n° 61 utilizando una célula de líquido de 1 cm de profundidad.

<u>Agente reductor</u>	<u>Nada</u>	<u>0,12% de dióxido de tiourea</u>
Color "Dope"	0,03	0,02
Color de la fibra	0,21	0,08

Se observará que tanto el color "Dope"

- 15. como el de la fibra se han mejorado realizando la polimerización en presencia de dióxido de tiourea. Ulteriores medidas mostraron que las resistencias características de las fibras (tenacidad y extensibilidad) no se habían alterado.

20. EJEMPLO - 2.

Se realizaron otras dos polimerizaciones de modo análogo al descrito en el Ejemplo 1, cambiándose sólo el agente reductor. Las mediciones de color de las fibras se llevaron a cabo utilizando fibras hiladas de las soluciones resultantes.

- 25.



En el primer experimento, se utilizó 0,12% de ácido hidrazo-isobutírico como agente reductor (el porcentaje basado sobre el peso total de la solución) y la polimerización se terminó en un período de 4 horas. El color de la fibra observado era 0,093; nuevamente una mejora considerable sobre la fibra de 0,21 de la fibra de control (ejemplo 1).

10. En el segundo experimento se usaron 2 agentes reductores, a saber 0,05% de tiourea y 0,2% de ácido hidrazoisobutírico. La polimerización tardó 3 horas. En este caso el color de la fibra se mejoró más todavía, para dar una cifra de 0,074.

15. Nuevamente, las características de las fibras, tenacidad y extensibilidad, quedaron inalteradas en ambos casos.

EJEMPLO - 3.

20. A una solución que contenía 74,75 partes de sulfóxido de dimetilo, 23,50 partes de acrilonitrilo, 1,50 partes de acrilato de metilo y 0,12 parte de azo-bis-isobutironitrilo, se le añadió 0,25 parte de ácido ascórbico, y la solución se calentó durante 4 horas a 62°C. La solución de polímero resultante, contenía alrededor de 9% de polímero y se colocó sometida a presión reducida, a 40°C, hasta haberse desprendido por destilación los monómeros inalterados, y luego se hiló en el baño de filatura siguiente:

25.



sulfóxido de dimetilo	75 partes
agua	25 "

Las fibras de denier 3 obtenidas, se lavaron y secaron y su color se observó y calculó (como amarillez de la fibra) siendo de 0,056.

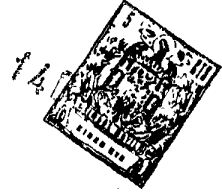
EJEMPLO - 4.

5. La solución de polímero obtenida en el ejemplo 3 presentada un tono rosado que desaparecía de la fibra después del lavado y que, evidentemente, era una consecuencia de la realización de la polimerización al aire. La polimerización se repitió por tanto utilizando sulfóxido de dimetilo purgado de aire, y se realizó en una atmósfera de nitrógeno.

10. La solución de polímero resultante blanca como el agua, contenía alrededor del 10% de polímero. Las fibras hiladas de esta solución tenían un color de 0,086.

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 se refiere a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fecha 14 de diciembre de 1960. n° 42957/60 acogiendo por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y
- 20.
- 25.



siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE POLIACRILONITRILO"; caracterizándose

5. por lo siguiente:

1. Procedimiento de obtención de poliacrilonitrilo, caracterizado por comprender el polimerizar acrilonitrilo, si se desea con por lo menos un monómero distinto copolimerizable,

10. en solución en un líquido solvente para el monómero o monómeros y para el polímero, y que contiene una porción elevada de sulfóxido de dimetilo, por iniciación de radicales libres, y en presencia de un agente reductor, inerte en las condiciones de polimerización.

15. 2. Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1, caracterizado porque la iniciación de radicales libres de la polimerización, se realiza utilizando un azo-iniciador.

20; 3. Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 2, caracterizado porque el azo-iniciador es: azo-bis-isobutironitrilo, azo-bis-isobutiramida o un ester del ácido azo-bis-isobutírico.

25. 4. Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1; a 3, caracterizado porque el agente reductor es el dióxido de tiourea.

30. 5. Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 4, caracterizado por-



que la cantidad de dióxido de tiourea no es superior al 1,5% del peso total del monómero o monómeros.

5. 6. Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 5, caracterizado porque la cantidad de dióxido de tiourea asciende aproximadamente a 0,5% del peso total del monómero o monómeros.

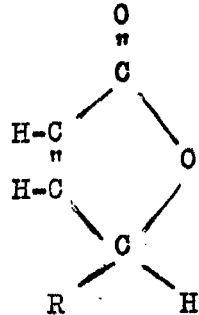
10. 7. Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1, a 3, caracterizado porque el agente reductor es ácido hidrazo-isobutírico.

15. 8. Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 7, caracterizado porque la cantidad de ácido hidrazo-isobutírico, asciende a no más del 5% del peso total del monómero o monómeros.

20. 9. Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 8, caracterizado porque la cantidad del ácido hidrazo-isobutírico asciende aproximadamente al 0,7% del peso total del monómero o monómeros.

25? 10. Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1, a 3, caracterizado porque el agente reductor es un compuesto de la fórmula general.

272935



en la que R es alkilo, alkilo sustituido o hidrogeno.

5. 11. Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 10, caracterizado porque el agente reductor se halla en forma de una sal correspondiente.

10. 12; Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 10 u 11, caracterizado porque la cantidad de agente reductor está comprendido entre 0,1 y 2% del peso total del monómero o monómeros.

15. 13. Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el líquido disolvente es sulfóxido de dimetilo, sólo.

20. 14. Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el disolvente líquido es sulfóxido de dimetilo que contiene no más del 5% de agua, en peso.

15. Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el disolvente líquido es sul-



fóxico de dimetilo que contiene no más del 30% de acetona o de cloruro de metileno.

16. Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque el disolvente líquido contiene una sal inorgánica.

17. Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 16, caracterizado porque la sal inorgánica es cloruro cálcico.

10. 18. Procedimiento de obtención de poliacrilonitrilo; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

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

Madrid, 10 1964

COURTAULDS LIMITED.

GOMEZ ACEBO Y MOLEA