

15 FEB 1963

P - 24.074



L.P. 839

285147

285147

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de LONZA, S.A., entidad suiza, establecida en Gampel,
Canton Wallis, Suiza, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE SOLUCIONES HILABLES A
PARTIR DE POLIMERIZADOS DE ACRILONITRILLO"

El invento se refiere a un procedimiento para la fabrica-
ción de soluciones de hilatura a partir de polimerizados del -
acrilonitrilo, disueltos en ácido nítrico acuoso.

Hasta ahora se venía realizando la fabricación de solucio-
5 nes de hilatura del poliacrilonitrilo en dos fases de trabajo se
paradas, para lo cual se producía primeramente el polimerizado
por uno de los muchos procedimientos conocidos de polimerización,
después de lo cual se disolvía el polímero fabricado, en un disol-
vente apropiado. Ahora bien, esta forma de trabajo resulta compli-
10 cada y adolece de un cierto número de dificultades. Así, por ejem



plo, es necesario precipitar, lavar, secar y, eventualmente, mo-
ler y tamizar el polímero, antes de poder llevar a cabo su diso-
lución. Pero también la solución homogénea del polímero sólido
en el disolvente ofrece dificultades de naturaleza práctica, ta-
5 les como, por ejemplo, la formación de granallas debido a una di-
solución incompleta o a la formación de oclusiones, hinchadas.

Es sabido que el ácido nítrico acuoso, cuyo contenido de
 HNO_3 oscila entre 46 y 68%, posee la propiedad de disolver los po-
limerizados del acrilonitrilo. La solubilidad de los polimeriza-
10 dos del acrilonitrilo en esta clase de ácidos nítricos, depende
ampliamente de la temperatura. En un ácido nítrico con un conte-
nido de HNO_3 de 46%, hay que calentar hasta 98°C , para conseguir
una solución. A temperatura ambiente, tiene la concentración de
 HNO_3 que ascender por lo menos a 54%. A partir de estas solucio-
15 nes se puede recuperar el poliacrilonitrilo, sin que haya sufrido
modificación química.

Se ha pensado ahora eludir la fase sólida, formando los po-
límico del acrilonitrilo directamente en un ácido nítrico acuoso.

Los inventores tuvieron sus dudas para poner en práctica es-
20 ta idea. Temían que el ácido nítrico con una concentración de HNO_3
apropiada para la solución del poliacrilonitrilo, y sobre todo a
temperaturas aumentadas frente a la temperatura ambiente, entra-
se en reacción con el acrilonitrilo atacándolo, bien fuera en el
doble enlace C, C, o bien en el triple enlace C, N. Ahora bien,
25 ante la natural sorpresa se comprobó, que no solamente el acrilon-
itrilo monómero es estable en ácido nítrico acuoso, en determina-
das condiciones, sino que también resulta posible la polimerización
del acrilonitrilo en este agente.

La polimerización espontánea del acrilonitrilo, no obstante,
30 discurre muy lentamente, de modo que se alzó una nueva cuestión,

285147

15



a saber, la de si la velocidad de polimerización podría ser aumentada mediante aceleradores de la polimerización. No era previsible de antemano, que la presencia de aceleradores de la polimerización pudiera provocar un ataque sobre el doble enlace C, C o el triple enlace C, N.

Se ha descubierto ahora, que ninguna de las temidas reacciones secundarias imaginables se produce, y que se puede obtener una solución de polimerizados del acrilonitrilo, que sirve para fines de hilatura y está exenta de oclusiones hinchadas en forma de gel.

El procedimiento para la fabricación de soluciones de hilatura a partir de polimerizados del acrilonitrilo, disueltos en ácido acuoso, se caracteriza sustancialmente por el hecho de que el acrilonitrilo, bien sea por sí sólo, o bien junto con compuestos copolimerizables, se incorpora a un ácido nítrico acuoso y se polimeriza en presencia de aceleradores de la polimerización, bastando el contenido de HNO_3 del ácido nítrico acuoso para disolver el polimerizado formado a la temperatura de la reacción.

Convenientemente se emplea un ácido nítrico, cuya concentración de HNO_3 oscila entre 50 y 68 %, preferiblemente entre 54 y 65%. La concentración del ácido nítrico, la temperatura de polimerización y la duración de esta última, se pueden ajustar entre sí de tal modo, que se produzca un polimerizado cuyos grupos nitrilos prácticamente no estén degradados por vía hidrolítica. Una temperatura baja y una duración breve de la polimerización, representan condiciones suaves en atención a los sensibles grupos nitrilos. Ahora bien, si se trabaja a temperaturas más altas, o bien si se elige una duración más larga de la polimerización, entonces se consigue fabricar un polimerizado, cuyos grupos nitrilo están parcialmente hidrolizados.

285147

15 FEB.



Por lo general es recomendable trabajar a temperaturas inferiores a 30°C, preferentemente de entre 20 y -10°C, si es que se quiere obtener un polímero, cuyos grupos nitrilo prácticamente estén sin degradar. Parece ser que la influencia de la temperatura sobre la degradación hidrolítica de los grupos nitrilo, es de mayor importancia que la elección de la concentración del HNO₃ en el medio de reacción o en el disolvente.

Se tiene la impresión de que posiblemente esta solución no deba ser considerada como una solución real en el sentido físico, en la que cada molécula está rodeada por el disolvente y, por consiguiente, todas las moléculas individuales de la sustancia sólida se encuentran en la solución separadas unas de otras. Más bien se trata de una solución en el sentido técnico, es decir, que el polimerizado de acrilonitrilo se encuentra en una fase líquida, suficientemente homogénea para fines de hilatura y similares, fase de la que puede ser regenerada.

De acuerdo con una forma de realización del invento, no solamente es posible polimerizar el acrilonitrilo. Es asimismo posible polimerizar a la vez compuestos copolimerizables, en un ácido nítrico acuoso. Ahora bien, por lo general debe el polimerizado de acrilonitrilo consistir por lo menos en 80% de acrilonitrilo. Como otros componentes de la polimerización pueden elegirse, por ejemplo: Otros nitrilos no saturados, tales como el metacrilonitrilo y el cianuro de vinilideno; compuestos vinílicos, - tales como el estireno, el estireno y sus ácidos sulfónicos, ácidos vinsulfónicos, vinilpiridina, éster vinílico, éster vinílico, ácidos acrílicos y metacrílico, así como sus ésteres y amidas; compuestos alílicos, tales como el ácido alil y metil - sulfónicos.

De acuerdo con otra forma de realización del invento, resul

285 147

15



ta posible dar comienzo con la polimerización en un ácido nítri-
co acuoso, cuya concentración de HNO_3 no sea suficiente para di-
solver el polimerizado formado, y una vez comenzada la polime-
rización, ajustar la concentración del HNO_3 a un grado tal, que
5 baste para disolver el polimerizado.

En lugar de ésto, se puede proceder también de manera que
la polimerización se inicie en un ácido nítrico acuoso, cuya con-
centración de HNO_3 no sea suficiente para disolver el polimeriza-
do formado, elevándose la temperatura de la carga una vez comen-
10 zada la polimerización, hasta alcanzar la necesaria para la solu-
ción del polimerizado.

El ácido nítrico con un contenido de HNO_3 de 50 - 68%, tie-
ne una solubilidad muy buena para el acrilonitrilo, tal como in-
dica la tabla siguiente, en la que se han reseñado los valores
15 de solubilidad del acrilonitrilo a 3° y 18°C.

% de HNO_3 del ácido disolvente	% de acrilonitrilo en la solución saturada a	
	3°	18°
0 (agua)	7	7
10	7,5	9,0
20	12	12
40	30	32
50	39	62
52	63	ilimitado
55 y más	ilimitado	ilimitado



Es considerable también la estabilidad del acrilonitrilo disuelto en ácido nítrico acuoso con un contenido de HNO_3 de 50 a 60%. Después de un reposo prolongado, por ejemplo, de 152 horas a 3°C o de 48 horas a temperatura ambiente, ni tampoco una nitración u oxidación en una reacción violenta, que en sí debiera temerarse.

También la estabilidad de los grupos nitrilo del acrilonitrilo, es sorprendentemente buena en el ácido nítrico de las concentraciones citadas. Así, por ejemplo, no pudo comprobarse todavía ninguna degradación hidrolítica en el acrilonitrilo a una temperatura ambiente, al cabo de un tiempo de almacenaje de 24 horas en un ácido al 60%, o bien al cabo de 48 horas a 3°C .

Los datos facilitados anteriormente pueden servir de directrices, de modo que cualquier perito en la materia está en condiciones de, mediante simples pruebas, elegir las circunstancias requeridas para cualquier caso especial, debiéndose tener en cuenta para el cálculo del tiempo también, como es natural, el tiempo en que la solución del polímero debe ser almacenada antes de seguir siendo tratada. La temperatura de polimerización en un ácido nítrico al 60%, puede de este modo elegirse para tiempos breves, por ejemplo, de una a dos horas, sustancialmente más elevada, por ejemplo, de $30 - 50^\circ\text{C}$, sin que por ello el monómero o polímero experimente por ello una hidrólisis, comprobable; ahora bien, a más tardar en cuanto ha terminado la polimerización a tales temperaturas de trabajo, hay que cuidar, desde luego, de conseguir un enfriamiento muy rápido, por ejemplo, a temperaturas inferiores a 10° , puesto que la conservación de la solución de polímero formada a estas temperaturas, conduciría muy rápidamente a un producto degradado en el grupo nitrilo.

Ahora bien, para la regulación de la velocidad de polimeri-

285147



zación se disponen de numerosos aceleradores de la polimerización por ejemplo, azocompuestos orgánicos e inorgánicos, tales como 2,2' azodi (isobutironitrilo), 2,2' azodi (2,4 -dimetrilvaleronitrilo), ácido azodisulfónico; perácidos, tales como el ácido perácido, el ácido perbenzoico, el ácido peroximonosulfúrico (ácido de Caro), el ácido peroxidisulfúrico, el ácido peroxinitrico; peróxido de hidrógeno; peróxidos orgánicos, tales como el peróxido benzofláco y el peróxido acetílico; perboratos y similares.

Pueden formarse sistemas redox de acción catalítica, mediante la adición al ácido nítrico, que sirve como disolvente, o bien a los compuestos de acción oxidante más arriba citados, de pequeñas cantidades de sustancias fácilmente oxidables, tales como, por ejemplo, bisulfito alcalino; ácidos sulfínicos, tales como el ácido formamindisulfínico, ácido benzosulfínico; ácido ascórbico y sustancias que tengan el mismo efecto.

Vestigios de determinados metales, tales como, por ejemplo, hierro, cobre, titanio y plata, actúan en forma activadora sobre los aceleradores de polimerización.

También mediante radiación ultravioleta puede influirse sobre la velocidad de la polimerización.

La polimerización se realiza de acuerdo con las técnicas usuales, convenientemente en un recipiente cerrado de corriente de paso o con agitador, provisto con dispositivo de refrigeración o de calefacción. Es conveniente lavar con un gas inerte la cámara de la reacción, antes de dar comienzo la reacción. La reacción puede llevarse a cabo de manera continua o discontinua, bajo presión, a presión normal o bajo depresión. Los monómeros se incorporan preferentemente en cantidades tales, que la solución de polimerizados resultante pueda ser tratada directamente, por ejemplo, hilada para formar hilos. Por lo general se elige la -

285147



cantidad de monómeros de tal modo , que se obtenga una solución con un contenido de polímero de 5 a 30 %. A este respecto puede incorporarse toda la cantidad del monómero al principio, o bien agregarlo poco a poco.

5 Asimismo se puede variar la concentración del ácido nítrico durante la polimerización, agregando ácido más fuerte e más débil.

También es posible extraer los óxidos de nitrógeno, siempre que existan, por ejemplo, mediante desgasificación a baja presión o por medio de la adición de pequeñas cantidades de urea.

10 Los ejemplos siguientes servirán para explicar la nueva forma de trabajo, sin limitarla.

15 Ejemplo 1º

En un recipiente con agitador de acero inoxidable, provisto de dispositivo de refrigeración, se vierten:

20 375 g de acrilonitrilo
 2125 g de HNO₃ 60%
 3,75 g de peroxidisulfato amónico

25 La polimerización se lleva a cabo a 30°C y bajo presión normal. Al cabo de 48 horas se obtiene una solución viscosa. La solución obtenida mediante polimerización, se hila de la manera usual, por ejemplo, de acuerdo con las enseñanzas de la patente suiza nº 348.776. Los hilos formados se lavan con agua y se secan. Se obtienen 274 g de hilos, lo que corresponde a un rendimiento de 73%. El polímero muestra una hidrólisis de aproximadamente 10% de los grupos nitrilo en la molécula



285147

Ejemplo 2º

En un recipiente con agitador esmaltado se vierten:

	225	g de acrilonitrilo
5	1275	g de HNO ₃ 60%
	4,5	g de peroxidisulfato de amonio
	0,675	g de ácido ascórbico
	0,200	g de polvo de hierro

La polimerización se realiza en el curso de 3 horas a 22°C y de otras cuatro horas más a aproximadamente 10°C. La solución viscosa así obtenida, se hila para formar hilos, de acuerdo con el ejemplo 1º. Se obtienen 182 g de hilos, lo que corresponde a un rendimiento de 81%. No pudo comprobarse ninguna degradación del grupo nitrilo en la molécula.

15 Ejemplo 3º

En un aparato similar al del Ejemplo 2º se introdujeron:

75 g de acrilonitrilo y 425 g de HNO₃ al 60%. El se expulsa mediante nitrógeno, Mientras se agita, se agregan, a 15°C y en el curso de 90 minutos, dos ml de una solución acuosa de ácido monopersulfúrico al 10 % y 0,1 g de ácido ascórbico cada 15 minutos. Seguidamente se vuelven a agregar todavía dos veces 0,1 g de ácido ascórbico en un intervalo de una hora.

Al cabo de seguir agitando durante 24 horas en total a una temperatura de 15°C, se hila la solución viscosa de acuerdo con el Ejemplo 1º, y los hilos obtenidos se lavan y se secan. Se obtienen 71,3 g de hilos, lo que corresponde aun rendimiento de 95%. Prácticamente no pudo comprobarse ninguna hidrólisis en la molécula del polímero.



285147

Ejemplo 4º

Se trabaja en las mismas condiciones que en el Ejemplo 3º, pero con 75 g de una mezcla de monómero consistente en:

68,6 g de acrilonitrilo

6,0 g de éster metílico del ácido acrílico

0,4 g de metililsulfonato sódico

Al cabo de 24 horas se hila la solución obtenida de acuerdo con el Ejemplo 1º, obteniéndose 66 g de hilos, lo que corresponde a un rendimiento de polímero de 88 %, con relación al monómero empleado. Los hilos están constituido por un copolímero, consistente en aproximadamente 90% de acrilonitrilo; en los grupos nitrilo del polímero no pudo comprobarse ninguna degradación ostensible.

En todos los casos, la solución de hilatura no contenía oclusiones hinchadas.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Suiza, con fecha 16 de Febrero de 1.962, bajo el Número 1952/62, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

NOTA

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

1º.- Un procedimiento para la fabricación de soluciones hilables a partir de polimerizados del acrilonitrilo, disueltos en ácido nítrico acuoso, caracterizado por que el acrilonitrilo,



bien sea por sí solo, o bien en combinación con compuestos copolimerizables, se incorpora a un ácido nítrico acuoso y se polimeriza en presencia de aceleradores de la polimerización, bastando el contenido de HNO_3 del ácido nítrico acuoso, para disolver el polimerizado formado a la temperatura de la reacción.

5

2º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por darse principio a la polimerización en un ácido nítrico acuoso, cuya concentración de HNO_3 no es suficiente para disolver el polimerizado formado, ajustándose la concentración de HNO_3 , después de dada principio la polimerización a un grado que sea suficiente para disolver el polimerizado.

10

3º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por darse comienzo a la polimerización en un ácido nítrico acuoso, cuya concentración de HNO_3 no es suficiente para disolver el polimerizado formado, aumentándose la temperatura de la carga, una vez principiada la polimerización lo necesario para que se disuelva el polimerizado.

15

4º.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque durante la reacción se extraen los óxidos de nitrógeno mediante desgasificación a baja presión.

20

5º.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los óxidos de nitrógeno se extraen mediante la adición de pequeñas cantidades de urea.

25

6º.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque adicionalmente a los aceleradores de la polimerización, se emplean pequeñas cantidades de los metales hierro, cobre, titanio o plata, en calidad de activadores.

30

285147 15



7º.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por aumentarse la velocidad de la polimerización mediante radiación ultravioleta.

5 8º.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque en lugar de emplear aceleradores de la polimerización, se lleva a cabo una radiación ultravioleta, eventualmente agregando activadores.

9º.- Un procedimiento para la fabricación de soluciones hidrosolubles a partir de polimerizados de acrilonitrilo.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de doce hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

MADRID,

15 FEB 1963

P. A.

Alfredo de Cienfuegos
Por Poder