

P.- 27.573

L. P. 863

28 Dec 1963

304792



MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
CERTIFICADO D E ADICION
en
E S P A Ñ A

a nombre de LONZA, S. A., entidad suiza, establecida en -
Gampel (Canton Wallis), Dirección: Münchensteinerstrasse -
38, Basilea, Suiza, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL" nº 285.147, expedida el 20 de Febrero de 1.963, por:
Un procedimiento para la fabricación de soluciones hilables a partir de polimerizados de acrilonitrilo".

5 El objeto de la patente principal número 285.147 es un procedimiento para la fabricación de soluciones hilables de polímeros del acrilonitrilo disueltos en ácido nítrico acuoso, que está caracterizado por que el acrilonitrilo es introducido solo o con compuestos copolimerables, en ácido nítrico acuoso y polimerizado en presencia de aceleradores de la polimerización.

Como aceleradores de la polimerización se emplean azocompuestos o percompuestos orgánicos o inorgánicos.

10

El invento se refiere a otra realización de la ci-



tada patente.

Las soluciones obtenidas de acuerdo con el citado procedimiento contienen todavía, a pesar de los tiempos de polimerización en parte muy prolongados, cantidades relativamente grandes de acrilonitrilo monómero que, entre otras cosas, a causa de su presencia y de su gran toxicidad, ofrecen dificultades en la elaboración ulterior. La eliminación del acrilonitrilo monómero desde la solución de polímero - no puede llevarse a cabo satisfactoriamente por causa de la gran viscosidad de la solución y de la sensibilidad del polímero disuelto en ácido nítrico. Una prolongación del tiempo de polimerización conduciría a reacciones secundarias indeseadas por ejemplo, a una hidrólisis de los grupos nitrilo del polímero, sin que por ello existiera seguridad de que hubiera sido polimerizado todo el acrilonitrilo.

El objeto del presente invento es el superar las dificultades arriba indicadas.

Se ha comprobado que utilizando los sistemas catalíticos del invento no solo puede conseguirse un polímero de acrilonitrilo prácticamente no hidrolizado, sin que también el rendimiento de la polimerización, prácticamente sin variación del monómero, puede aumentarse muy considerablemente, predominantemente por encima del 96 %, con tiempos de polimerización y temperaturas de reacción bajas.

Se ha visto también que el curso de la reacción - puede ser gobernado de buena manera.

El procedimiento del invento para la fabricación de soluciones hilables del poli(acrilonitrilo) por polimerización de monómeros disueltos en ácido nítrico acuoso con un contenido en NO_3H de 55-68 % en peso, que está caracterizado, en esencia por que la polimerización se efectúa en



presencia de un sistema catalizador, consistente en compuestos peróxidicos y compuestos dicarbonílicos metálicos.

5 Como poliacrilonitrilo se entienden, en el sentido del presente invento, polímeros que, además de acrilonitrilo, contienen de 0 a 20 % en peso de otros compuestos copolimerizables. Compuestos copolimerizables son por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, así como sus derivados, tales como esterés y
10 amidas, vinilpiridina, N-vinilsuccinimida y ácidos sulfónicos insaturados, tales como los ácidos vinil-, alil-, metalil-, y estireno-sulfónicos y sus sales.

El monómero se introduce en el disolvente en cantidades de 10-30 % en peso, referidas a la cantidad de
15 disolvente.

Los compuestos peroxídicos utilizados en el sistema catalizador son por ejemplo ácido peroxidisulfúrico y sus sales alcalinas, ácido peroximonosulfúrico (ácido de Caro) y peróxido de aceto. Se emplean en cantidades de
20 0,0001-0,02 moles por mol de monómero.

Los componentes metálicos de los compuestos dicarbonílicos metálicos pueden ser cobre, hierro o plata. Como componentes dicarbonílicos de los compuestos dicarbonílicos metálicos pueden estar presentes aquellos compuestos orgánicos que contienen por lo menos dos grupos carbonilo que pueden convertirse a la forma enol, por ejemplo acetilacetona, benzoilacetona, anilida del ácido aceto-acético, dibenzoilmetano, ácido barbitúrico, resorcina, cloro
25 glutina.

30 El compuesto dicarbonílico metálico puede ser



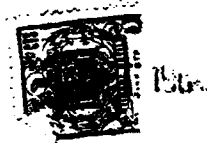
añadido a la reacción como tal, o también ser formado "in situ". Se supone, que el compuesto dicarbonílico metálico tiene la propiedad de un activador, ya que con su adición se acorta el período inicial de la polimerización. Además con el compuesto dicarbonílico metálico, y especialmente cuando es formado "in situ", se puede influir sobre el peso molecular del polímero a formar y sobre el curso de la reacción con un exceso en metal o dicarbonílico. Se incorporan con ventaja al medio de reacción 0,00001-0,02 moles de compuesto dicarbonílico metálico por mol de monómero. En la formación "in situ", que preferiblemente se realiza, de los compuestos dicarbonílicos metálicos se introducen apropiadamente 0,00001-0,02 moles de compuesto dicarbonílicos y 0,00001-0,02 gramos-equivalentes de sal metálica por mol de monómero.

La polimerización tiene lugar por lo demás de la forma usual a temperaturas de -15 hasta + 15°C y puede realizarse a presión disminuida, normal o aumentada.

Una ventaja especial del presente invento reside en el hecho de que la copolimerización puede realizarse con monómeros que son sensibles a la temperatura como, por ejemplo con ácidos sulfónicos insaturados alifáticos o aromáticos, los cuales, en especial para la capacidad de tinción de las fibras, son de la máxima importancia.

Ejemplo 1

En un matraz de tres bocas barrido con nitrógeno, en que están dispuestos un agitador y un termómetro, y que es enfriado, sumergido en un baño de agua-hielo, se introducen 425 g. de ácido nítrico al 60 %, 76 g. de acrilonitrilo, 3 g. de peroxidisulfato amónico y 0,075 g. de



5 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Al medio de reacción enfriado a 0°C . se añaden $0,5 \text{ cm}^3$ de acetilacetona. Al agitar despacio durante 18 horas con una temperatura de reacción entre 0 y 20° , se forma gradualmente una solución fuertemente viscosa e hilable, que contiene finalmente $73,5 \text{ g.}$ de polímero, correspondiendo a un rendimiento del 98% . El polímero tiene un valor K (según Fikentscher) de $78,9$. El espectrograma IR muestra que al menos han permanecido contenidos dentro de la molécula de polímero el $99,5 \%$ de los grupos nitrilo.

10 Ejemplo 2:

15 En las condiciones descritas en el ejemplo 1 se copolimerizan 69 g. de acrilonitrilo y 6 g. de ester metílico de ácido acrílico. La solución de polímero obtenida contiene 72 g. de copolímero, lo que corresponde a un rendimiento del 96% . El espectro IR muestra que en el polímero está incorporado aproximadamente el 8% de ester metílico de ácido acrílico y que está presente sin transformar (por lo tanto no hidrolizados) al menos el $99,5 \%$ de los grupos nitrilo existentes.

20 Ejemplo 3:

25 En un recipiente de acero inoxidable provisto de refrigeración por salmuera y agitador de aletas, y cuidadosamente barrido con nitrógeno, se introducen con agitación a 0°C

- 118,330 kg. de ácido nítrico al 60% (medio)
- 19,108 " de acrilonitrilo (comonómero)
- 1,670 " de acrilato de metilo (comonómero)
- 0,104 " de metalil-sulfonato de sodio (comonómero)
- 30 0,840 " de persulfato amónico (peroxidisulfato amónico).



0,020 kg. de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

5 A la mezcla de reacción enfriada a 0°C se añaden 140 cm³, de acetilacetona. Después de un periodo de reacción de 22 horas a 0°C aproximadamente aparece, con un rendimiento del 99 %, una solución polimera capaz de ser hilada, cuyo valor K es de 71,5 y que puede ser hilada por ejemplo según el procedimiento de la patente suiza nº 348.776. Las fibras obtenidas muestran junto con buenas propiedades físicas una excelente aptitud para la tinción. El espectro IR muestra que han permanecido inalterados en el polímero más del 99,5 % de los grupos nitrilo existentes.

Ejemplo 4

15 Se polimerizan, como muestra del ejemplo 1^a, 75 gramos de nitrilo del ácido acético en 425 gramos de ácido nítrico del 60 %, que contiene 3 gramos de peroxidisulfato amónico, una sal metálica y un compuesto con al menos 2 grupos carbonilos.

20 En la tabla I se han indicado la sal metálica y el compuesto con al menos dos grupos carbonilo en las cantidades utilizadas así como el rendimiento y el valor K (Fikentscher) después de un periodo de reacción de 22 horas.

25



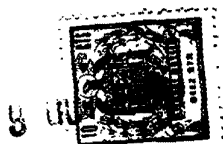
T A B L A I

Nº		Sal Metálica	Compuestos con al menos dos grupos carbonilo	Rendimiento %	k
I	0,05 g	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,5 g acetilacetona	97	81,3
II	0,075 g	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	2,0 g anilida de ácido acetoacético	96	84,2
IV	"	" "	1,0 g dibenzoilmetano	96	80,5
V	"	" "	2,8 g 5,5-dimetil-1,3-ciclohexanodiona	99	90,4
VI	"	" "	1,0 g ácido barbitúrico	100	92,5
VII	"	" "	D,5 g floroglucina	99	73,8
VIII	0,3 g	Acetilacetona to de hierro		99	79,3

Los espectros IR del polimerizado muestran que prácticamente no ha tenido lugar ninguna saponificación de los grupos nitrilo.

Ejemplo 5 :

De igual forma que en el ejemplo 4, se copolimerizan 68 g de acrilonitrilo con 1 gramo de ácido itacónico, 6 gramos de acrilato metílico en 425 gramos de ácido nítrico del 60 %, que contienen 0,3 g. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 3 g. de peroxidisulfato amónico, 0,5 ml. de acetilacetona. Después de 24 horas se obtiene una solución, que contiene un copolimerizado de valor K 77,7 con un rendimiento del 97 %. Prácticamente ninguno de los grupos nitrilo se ha saponificado en el polímero.



Esta solicitud que corresponde a la presentada en Suiza, el día 9 de Octubre de 1.963, con el nº 12.393/63 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- N O T A -

10 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Certificado de Adición en España, son los siguientes:

15 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 285.147, o sea en un procedimiento para la fabricación de soluciones hilables a partir de polimerizados de acrilonitrilo por polimerización de monómeros disueltos en ácido nítrico acuoso con un contenido en NO_3H del 55-68 % en peso, caracterizadas por que la polimerización se efectúa en presencia de un sistema catalizador,
20 consistente en compuestos peroxídicos y compuestos dicarbonílicos metálicos.

2.- Mejoras según la reivindicación, 1, caracterizadas por que los compuestos peroxídicos se utilizan en cantidades de 0,0001-0,02 moles por mol de monómero.

25 3.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por que los compuestos dicarbonílicos metálicos se utilizan en cantidades de 0,00001-0,02 moles por mol de monómero.

30 4.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque los compuestos dicarbonílicos metálicos son



formados "in situ" y se utilizan 0,00001-0,02 moles de compuesto dicarbonílico y 0,00001-0,02 gramos-equivalentes de sal metálica por mol de monómeros.

5 5.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por que la polimerización se efectúa a temperaturas entre -15 y + 15°C.

6.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 285.147.

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

Esta Memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

9 JUL 1954

P. A.

15

304 732