

313071



PATENTE DE INVENCION

---

---

Case 021.

---

## *Memoria Descriptiva*

*sobre*

"PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA LA PREPARACION  
DE SOLUCIONES HILABLES".

---

*Solicitante:* SNIA VISCOSA SOCIETA' NAZIONALE INDUSTRIA  
APPLICAZIONI VISCOSA S.p.A., entidad italiana,  
residente en: Via Cernaia, 8, MILAN, Italia.

---

La presente invención se relaciona con  
un procedimiento perfeccionado para la preparación  
de soluciones hilables de poliacrilonitrilo o de co-  
polímeros de elevado contenido de acrilonitrilo, en  
5. particular superior al 85%. Más particularmente, la

313071



- presente invención se relaciona con un procedimiento perfeccionado para la preparación directa en condiciones controladas de temperatura de soluciones en dimetilformamida de polímeros o copolímeros a base
5. de acrilonitrilo, cuyas soluciones hilables presentan particulares ventajas, tanto en lo que respecta al peso molecular del copolímero, como a la calidad de los hilados obtenibles, en particular su grado de blancura.
10. El procedimiento perfeccionado, según la invención, puede considerarse como máximo como un complemento y un desarrollo de procedimientos conocidos, como el procedimiento expuesto en la patente italiana nº 501.674. En tal patente, se reivindica
15. la preparación de soluciones hilables mediante disolución del monómero en un disolvente capaz de disolver también el correspondiente polímero, y ulterior realización de la polimerización en presencia de un peróxido como catalizador. Según la patente
20. antes señalada, el acrilonitrilo se polimerizaba directamente en el disolvente, el cual, en uno de los ejemplos de tal patente se indicaba como dimetilformamida.
25. Tales procedimientos conocidos presentaban ventajas frente a otros procedimientos en los que se utilizaban dispersiones o emulsiones acuosas de acrilonitrilo. Es conocida también la posibilidad de producir hilados que posean un contenido superior al
30. 85% de poliacrilonitrilo, cuyos hilados presentan adecuadas características textiles y teñibles ob-

-3-  
313071



tenidas por ejemplo, mediante el empleo de colorantes básicos; en estos casos, no se utiliza, sin embargo, el acrilonitrilo solo, sino mezclas ternarias de composiciones bien definidas, formadas por acrilonitrilo y los ésteres del ácido acrílico y metacrílico y monómeros vinílicos que contienen núcleos sulfónicos.

5. Para la mejor comprensión de los objetos de la presente invención, se hará referencia al contenido del ejemplo 3 de la patente italiana antes indicada nº 501.674. El procedimiento de polimerización, tal como se describe en el citado ejemplo, se efectuaba utilizando substancialmente el 35% en peso de monómero en el total de la mezcla.

10. Según tales procedimientos conocidos, prosiguiendo y estimulando la conversión del 60 % aproximadamente del monómero, se pueden obtener polímeros que presenten un peso molecular medio no perfectamente adecuado para la hilatura e inferior a 40.000.

15. Además, las soluciones finales del polímero resultaban algo oscuras y daban lugar a la formación de hilados que no poseían las más deseables características de blancura.

20. Es también sabido, que en las citadas polimerizaciones o copolimerizaciones, la reacción requiere una predeterminada temperatura de iniciación, que es del orden de 60°. La reacción es fuertemente exotérmica y por consiguiente la temperatura de la masa en reacción tiende a elevarse.

25. Este fenómeno dificulta el control y la limitación

30.



de la conversión del monómero o monómeros cargados en el reactor y por consiguiente la obtención en el polímero del peso molecular deseado y adecuado para la hilatura. El curso de la reacción no es por consiguiente perfectamente reproducible en las condiciones preestablecidas.

- 5.
- Además, cuando se preparan copolímeros que contienen alilsulfonato sódico, los hilados obtenidos con los procedimientos conocidos no poseen de modo exactamente constante propiedades textiles y teñibles, variando particularmente en ellos el porcentaje del alilsulfonato de sodio, uno de los monómeros vinílicos sulfonados, que se emplea más para obtener las mejores cualidades teñibles de dicho hilado. Este defecto se debe al hecho de que normalmente se emplea alilsulfonato sódico técnico en polvo, el cual, cargado conjuntamente con las otras sustancias necesarias en el reactor, produce residuos insolubles en las soluciones de copolímeros obtenidas. Tales soluciones son turbias y se producen dificultades en la hilatura, los hilados obtenidos no poseen iguales porcentajes de alilsulfonato sódico e iguales características textiles y teñibles. Es en efecto sabido que un porcentaje de alilsulfonato sódico que sea inferior o superior a una determinada gama crítica (que puede estar indicada por el 1,5 a 1,6%) da lugar a dificultades, y a notables diferencias en la capacidad de fijación de los tintes. En particular, unos porcentajes inferiores a los críticos dan lugar a una coloración totalmente
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



insuficiente. Se ha comprobado que el empleo de alilsulfonato de sodio técnico en polvo, introducido en tal forma en la masa a copolimerizar, da lugar a variaciones del contenido de la citada sal, entre las diversas muestras, que pueden ser superiores al 0,5%, mientras que para obtener la más deseable constancia de producción de hilados de características tejibles óptimas y uniformes sería conveniente que tales variaciones no fuesen superiores al 0,1 % o como máximo al 0,2 %.

Según la presente invención, se ha comprobado sorprendentemente que si se eleva el porcentaje del monómero o de los monómeros presente en la masa, por lo menos hasta el 50 o el 60% y se reduce en cambio el proceso de conversión a valores del orden del 30 al 40% de polímero convertido (en la práctica, interrumpiendo el proceso cuando la conversión no ha interesado a más de la tercera parte de los monómeros presentes en la masa), se obtienen polímeros o copolímeros cuyo peso molecular medio es bastante superior al de los polímeros anteriormente obtenibles, es decir, del orden de 60.000 a 65.000. Cuando la solución hilable consiste en un polímero de acrilonitrilo que contiene alilsulfonato sódico, según una forma particular de realización de la invención, se obtienen soluciones hilables claras y homogéneas, de las que se obtienen hilados de constantes características textiles y tejibles. Estos resultados constituyen especialmente una notable mejora en las cualidades del hilado obtenido.

313071



- Otra mejora notable cualitativa se obtiene cuando se producen hilados de los polímeros obtenidos mediante tal detención anticipada de la conversión, que no presentan las propiedades negativas antes señaladas de una defectuosa coloración, sino por el contrario hilados con un grado de blancura notablemente más elevado.
- 5.
- Para aplicar y realizar las condiciones previstas por la presente invención, es necesario cargar en el reactor, por lo menos, del 50 al 60% del monómero o monómeros respecto al peso total de la mezcla a polimerizar; además, cuando se encuentra presente como monómero, el alilsulfonato sódico, es preferible que se añada éste a los otros monómeros disueltos en dimetilformamida, en forma de una solución limpia en dimetilformamida. Tal solución limpia se obtiene disolviendo el alilsulfonato sódico en dimetilformamida, en particular a 50° aproximadamente, de manera que se obtenga una concentración aproximada del 5 al 6%. Luego se filtra esta solución y se emplea el filtrado como se indica anteriormente. La mezcla del monómero o monómeros disueltos en dimetilformamida, así preparada, que contiene eventuales aditivos, se calienta hasta una temperatura, particularmente a 60°C., a la que puede efectuarse la iniciación de la reacción. Según una forma preferida de la invención, tal temperatura se alcanza manteniendo el ambiente en una condición de depresión, en particular a la presión residual de 400 mm. de Hg. a la cual, alcanzada la
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- 7 - 313071

temperatura de 60°, se inicia el fenómeno de ebullición de la citada mezcla y por consiguiente la consecución de las citadas condiciones, se introduce el catalizador en la masa calentada, interrumpiendo simultáneamente el calentamiento.

5. Dada la temperatura previamente alcanzada, la reacción se inicia inmediatamente. Sin embargo, el calor desarrollado por la reacción no puede elevar ulteriormente la temperatura de la masa, por cuanto tal calor, según un fenómeno conocido, es absorbido por la transformación del estado físico de los componentes de la mezcla, que se produce a la presión barométrica antes indicada. La aplicación de tal principio, en el citado campo de la invención, resulta posible como consecuencia de la individualización de la gama de presiones, en la que se produce la ebullición de la particular mezcla utilizada, cuyos componentes poseen individualmente diversas temperaturas de ebullición. Tales componentes, después de la evaporación, se condensan en el exterior del reactor y se les hace refluir en estado enfriado al mismo reactor.

10. Es evidente que por encontrarse presentes en la mezcla componentes de baja ebullición, las relaciones porcentuales de dichos componentes varían a lo largo de la reacción.

15. Se ha comprobado, sin embargo, que manteniendo el ambiente del reactor a la citada presión de 400 mm., la variación térmica de la masa no experimenta oscilaciones superiores a 5°C. y

20. 25. 30.



313071

por consiguiente todo el proceso de reacción se desarrolla a una temperatura comprendida entre 60 y 65°C,

es decir, en condiciones de normal desarrollo de la conversión, con una progresión predeterminada en el

5. tiempo, conservando así la posibilidad de interrumpir, después de un tiempo predeterminado desde el

comienzo de la reacción, el procedimiento de polimerización, obteniéndose soluciones en las que se

convierte un porcentaje predeterminado de los monómeros. El modo de efectuar el proceso, según la in-

10. vención, se comprenderá mejor con la siguiente exposición de cuatro ejemplos típicos de realización de

la misma.

EJEMPLO I -

15. En un reactor de vidrio de 2 litros y de 4 cuellos, provisto de agitador de ancla, termómetro, refrigerante de reflujo, así como un tubo de en-

trada para el nitrógeno y en el que se encuentra instalado un termostato, se cargan 605 g. de dimetil-

20. formamida, 3,25 g. de alilsulfonato de sodio, 590 g. de acrilonitrilo destilado y 15 g. de metilmetacrilato destilado.

Antes de cargarse las substancias antes indicadas, se lava dicho reactor con una corriente

25. de nitrógeno, que se hace pasar continuamente, pero con gran lentitud, también después de efectuarse la

carga y en toda la duración de la polimerización. La masa se mantiene en lenta agitación hasta que su

temperatura alcanza 58°C.

30. En tal punto se introduce el catalizador



313071

- peróxido, en particular 2,8 g. de peróxido de laurilo. Preferentemente, tal peróxido se disuelve antes en 50 g. de dimetilformamida a 50°C., los cuales en la evaluación en peso del contenido antes indicado,
5. constituyen una parte de los 605 g. mencionados inicialmente cargados.
- En su conjunto, en el reactor se cargan 1,216 g. de sustancias en las cuales el porcentaje de los monómeros representa el 50 %. Tal
10. porcentaje, podría ser más elevado aún, hasta del 60 %, mediante adecuada dosificación de la carga inicial.
- Después de 20 minutos de tratamiento, la temperatura interna asciende a 61°C. lo que indica
15. la iniciación de la polimerización.
- Después de otros 20 minutos, la temperatura asciende a 62°C. y la masa resulta completamente turbia.
- Después de 4 horas completas de polimerización, durante las cuales se mantiene la temperatura interna, mediante adecuada regulación del
20. agitador, en la gama del 60 a 65°C., la masa resulta de consistencia pastosa densa y tiende a bloquear el agitador.
25. Tal masa resulta compuesta aproximadamente de un 15% de polímero, un 35% de monómeros y un 50% de dimetilformamida.
- En tal punto se introducen otros 550 g. de dimetilformamida fría, que interrumpe la
30. polimerización y permite reemprender la acción del agi-

313071



tador, a fin de proseguir con una agitación eficiente y regular.

5. Después de una hora aproximadamente, todos los grumos de la masa, mantenida bajo la condición de agitación máxima, quedan dispersos y eliminados y se obtiene una masa fluida homogénea fácilmente destilable de un total de 1.766 g. que resulta compuesta aproximadamente de un 11,5 % de polímeros, un 22,5 % de monómeros y un 66 % de dimetilformamida.
- 10.

15. Esta masa se somete a destilación bajo vacío a 60°C. para eliminar y recuperar el acrilonitrilo y el metacrilato de metilo no polimerizados. Tales monómeros resultan completamente eliminados después de 2 horas de destilación, obteniéndose 1,250 g. de solución de copolímero al 16,5 %. Tal solución se presenta limpia y de un color amarillo limón, es decir, mucho más clara que las soluciones obtenibles con los procedimientos anteriormente conocidos, y adecuada por lo tanto, para la producción de hilados de mejoradas características de blancura.
- 20.

25. Se obtienen 201 g. de copolímeros, demostrando así que la conversión de los monómeros se ha contenido en los límites del 33% aproximadamente. El peso molecular medio del polímero así obtenido ha resultado ser de 65.000.

30. De tal polímero se obtienen hilados que presentan un satisfactorio grado de blanqueamiento óptico.



313071

- Es evidente que el procedimiento, según la invención, podrá realizarse utilizando otros medios y aparatos, siempre que se proceda esencialmente en las condiciones antes indicadas y en particular como seguidamente se definen, todo ello sin apartarse del ámbito de la presente invención.
5. De cuanto queda dicho se puede comprender fácilmente que el procedimiento perfeccionado, según la invención, permite obtener un polímero que por su adecuado peso molecular medio y por sus características de grado de blancura, posee unas cualidades particularmente convenientes para la hilatura, y todo ello en un tiempo relativamente breve (del orden de 4 horas), es decir, que no serían posibles con otros métodos conocidos.
10. Además, puede observarse que operando con temperaturas más bajas y con unas concentraciones de monómeros también más bajas, para obtener pesos moleculares convenientes para la producción de hilados, habría de recurrirse a procedimientos de duración muy superior. Por ejemplo, operando a temperaturas del orden de 45 a 50°C., el procedimiento requeriría tiempos del orden de 48 horas aproximadamente.
15. EJEMPLO II -
20. En un reactor de vidrio de 2 litros y de 4 cuellos, con agitador de ancha, termómetro, refrigerante de reflujo, tubo de entrada para el nitrógeno, y colocado en un termostato de agua a 65°C.
25. se cargan en orden indicado dos composiciones sepa-
- 30.

313071



1905

radas, concretamente:

5. (1) Una mezcla compuesta de 454 g. de dimetilformamida destilada, 590 g. de acrilonitrilo destilado, 15 g. de metacrilato dimetílico destilado y 0,12 g. de bióxido de tio-urea.
- (2) 108 g. de solución al 6% de alilsulfonato sódico en dimetilformamida, preparada en caliente y filtrada.

- La masa se mantiene en lenta agitación
10. y calentada, aplicando al ambiente un vacío de 360 mm. Hg. hasta alcanzarse una temperatura interna de 60°C. En tal punto se cargan 2,8 g. de peróxido de laurilo, disueltos en 50 g. de dimetilformamida a 60°C. y se interrumpe el calentamiento.
  15. Después de 20 minutos, la temperatura interna empieza a ascender en algunos grados, indicando el comienzo de la polimerización.

- La polimerización se efectúa durante 4 horas, manteniéndose continuamente la agitación;
20. durante este período, la temperatura interna no pasa de 60 a 65°C. y los componentes de la mezcla en ebullición se han de condensar y refluir en estado refrigerado al reactor. En tal punto, se añaden 550 g. de dimetilformamida y se mantiene la mezcla bajo
  25. fuerte agitación durante una hora hasta obtenerse una dispersión fluida y homogénea fácilmente destilable y de la que se eliminan, mediante destilación bajo vacío, los monómeros no polimerizados, y se obtiene la deseada solución clara y limpia de copolí-
  30. meros dispuesta para su envío a la hilatura. La solu-

313071



- ción así obtenida pesa 1.145 g. y contiene el 17,96% de sólidos, igual aproximadamente a 205 g. de copolímero. Puede comprobarse así que se ha producido una conversión igual al 33,4% de los monómeros cargados.
5. El polímero analizado ha revelado la presencia del 1,5% de alilsulfonato sódico, presencia que se muestra substancialmente constante en un repetido número de pruebas. El polímero presenta un contenido en nitrógeno del 23,53% en el análisis, que corresponde a
10. la presencia del 89% de poliacrilonitrilo. Su peso molecular medio, calculado según métodos conocidos, en particular, según el método descrito en la patente estadounidense nº 2404713, ha resultado ser igual a 60.000.
15. Como demostración de la constancia en la producción, se señalan los correspondientes datos cuantitativos y de análisis tomados de otra prueba respecto a los precedentemente indicados. En tal otra prueba, repetida en las mismas condiciones,
20. se han obtenido 1.160 g. de solución al 17% de sólidos, igual al 197 g. de copolímeros con una conversión del 32,2%.
25. El copolímero analizado ha revelado la presencia del 1,6% de alilsulfonato de sodio, es decir, siempre en los límites críticos anteriormente indicados para asegurar la conversión de las mejores características textiles y teñibles. En los análisis, esta última solución ha revelado que contenía un 23,53% de nitrógeno y poseía un peso molecular de 61.000.
- 30.



313071

EJEMPLO 3 -

Con las mismas modalidades del ejemplo 2, se cargan en el reactor, en el orden indicado, dos composiciones separadas, concretamente:

5. (1) Una mezcla compuesta de 454 g. de dimetilformamida destilada, 590 g. de acrilonitrilo destilado, 32 g. de acrilato de etilo y 0,12 g. de bióxido de tio-urea.

10. (2) 108 g. de solución al 6% de alilsulfonato sódico en dimetilformamida preparada en caliente y filtrada, y se procede en la polimerización como se indica en el Ejemplo 2, con la excepción de que no se hace uso del vacío para mantener constante la temperatura de la reacción en el valor deseado.

15. La polimerización se continúa durante 4 horas, manteniendo una continua agitación de manera que la temperatura interna no pase de 60 a 65°C. En este punto, se añaden 550 g. de dimetilformamida y se mantiene la mezcla bajo fuerte agitación durante una hora hasta obtener una dispersión fluida homogénea fácilmente destilable, de la que se eliminan mediante destilación bajo vacío los monómeros no polimerizados y se obtienen 1.180 g. de una solución que contiene el 18% de sólidos, igual a 212 g. de copolímero.

20.

25.

30. Se consigue así una conversión igual al 33,8 % de los monómeros cargados. El copolímero ha revelado la presencia del 1,45 % de alilsulfonato de sodio y un contenido en nitrógeno del 23,7%. Su peso molecular es de 62.300.



313071

EJEMPLO 4 -

Se procede como en el Ejemplo 2, cargando en el orden indicado dos composiciones separadas concretamente:

5. (1) Una mezcla compuesta de 454 g. de dimetilformamida destilada, 590 g. de acrilonitrilo destilado, 32 g. de acrilato de metilo y 0,12 g. de bióxido de tio-urea.
- (2) 108 g. de solución al 6% de alilsulfonato sódico en dimetilformamida, preparada en caliente y filtrada. Se procede a la polimerización como se describe en el Ejemplo 2. Después de la adición de 550 g. de dimetilformamida y destilación de los monómeros no polimerizados, se obtienen 1,210 g. de una solución viscosa al 18,1% de sólidos, igual a
10. 219 g. de copolímero. Se consigue una conversión del 34,9% de los monómeros cargados.

15. El copolímero contiene el 1,5% de alilsulfonato sódico, un 23,6% de nitrógeno y un peso molecular de 64.300.
- 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 en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a tres solicitudes de patente presentadas en Italia, todas con fecha 19 de Mayo de 1964, bajo los números 11059/64, 11060/64 y 11063/64,
- 25.
- 30.

313071



acogiéndose por tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "Procedimiento perfeccionado para la preparación de soluciones hilables"; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª.- Procedimiento perfeccionado para la preparación de soluciones hilables, de polímeros y copolímeros de elevado contenido en poliacrilonitrilo, como máximo superior al 85%, mediante preparación directa de la solución de polímero o copolímero partiendo de una masa que incluye acrilonitrilo en dimetilformamida, y con preferencia en asociación a otros monómeros, como el metacrilato de metilo y el alilsulfonato de sodio, caracterizado por el hecho de iniciarse, en condiciones de temperatura controlada, el procedimiento de polimerización de una masa que contiene una cantidad relativamente elevada de monómero o monómeros y detener tal procedimiento solamente cuando se ha convertido una parte del monómero o monómeros mencionado, de manera que se obtenga una solución hilable adecuada para la formación de hilados perfeccionados en cuanto a su peso molecular y en lo que respecta a sus características de blancura.

30. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que el procedimiento de polimerización se detiene cuando se ha convertido aproximadamente 1/3 del monómero o

313071



de los monómeros.

5. 3ª.- Procedimiento perfeccionado, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado por la realización del procedimiento de polimerización operando sobre una masa que incluye del 50 al 60% del monómero o monómeros y deteniendo la polimerización cuando se ha efectuado la conversión del 30 al 40% del monómero o monómeros presentes.
10. 4ª.- Procedimiento, según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el procedimiento de polimerización se desarrolla a una temperatura del orden de 60 a 65°C.
15. 5ª.- Procedimiento, según una o más de las reivindicaciones anteriores, en el que la masa inicial comprende acrilonitrilo, metacrilato de metilo y alilsulfonato de sodio, caracterizado por el hecho de que este último producto se añade en estado de solución limpia en dimetilformamida a los
20. otros componentes de la masa de reacción.
- 6ª.- Procedimiento, según la reivindicación 5ª, en el que la citada solución limpia de alilsulfonato sódico en dimetilformamida tiene una concentración del 4 al 6%.
25. 7ª.- Procedimiento, según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el control de la temperatura se efectúa mediante aplicación de una depresión al ambiente de reacción, mientras que la masa en reacción se pone a la temperatura de polimerización, a
- 30.



313071  
la que tiene principio la ebullición de dicha masa, y por el hecho de que la reacción procede a temperatura substancialmente constante y a la misma presión barométrica, a causa de la absorción de la energía térmica de la reacción para la transformación de la mezcla en vapor, a fin de mantener bajo control la citada reacción, en particular la progresión de la conversión del monómero o monómeros.

5.

10.

8ª.- Procedimiento, según la reivindicación 7ª, en el que la reacción se desarrolla en un ambiente mantenido a la presión residual de 400 mm. Hg.

15.

20.

9ª.- Procedimiento, según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que al comienzo del procedimiento de polimerización se opera sobre una solución de monómeros en una cantidad relativamente baja de dimetilformamida y porque se efectúa una ulterior adición de dimetilformamida cuando la masa de los productos alcanza valores de densidades tales que perturban la agitación, de manera que detiene la polimerización, poniendo a la citada masa en un estado fluido homogéneo tal que pueda destilar fácilmente el monómero o monómeros no reaccionados.

25.

10ª.- Procedimiento, según la reivindicación 9ª, caracterizado por el hecho de que el disolvente añadido al final del procedimiento de polimerización está a temperatura ambiente.

30.

11ª.- Procedimiento, según una o más de las anteriores reivindicaciones, caracterizado

313071

18



por la recuperación de los monómeros no convertidos en un destilado en el que dichos monómeros están presentes en dimetilformamida.

5. 12ª.-"Procedimiento perfeccionado para la preparación de soluciones hilables"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 18 MAY. 1965

SNIA VISCOSA SOCIETA' NAZIONALE  
INDUSTRIA APPLICAZIONI VISCOSA,  
S.p.A.

SECRETARÍA Y MODELO