

321896



PATENTE DE INVENCION

Br. 2125/65.

## *Memoria Descriptiva*

*sobre*

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE FIBRAS DE POLIACRILONITRILLO MEJORADAS OPTICAMENTE".

*Solicitante:* COURTAULDS LIMITED, entidad inglesa, residente en  
18, Hanover Square, Londres W.1., Inglaterra.

-----

Este invento se refiere a la producción de fibras de poliacrilonitrilo y, en especial, a la producción de estas fibras, de color perfeccionado. En esta Memoria, la denominación "poliacrilonitrilo" ha de considerarse que comprende los homopolímeros y copolímeros

5.



de acrilonitrilo que contienen, por lo menos 80% de unidades de acrilonitrilo.

- En un método para la producción de poliacrilonitrilo, el monómero se polimeriza en solución
5. en un disolvente que comprende una solución de una sal inorgánica, tal como tiocianato sódico en agua. La solución, puede contener también los demás monómeros copolimerizables que se deseen. Se añade también un catalizador de polimerización, y ésta se realiza al elevarse la temperatura de la solución. Cuando el polímero producido es soluble en la solución de sal inorgánica usada, la solución puede hilarse en fibras directamente en el interior de un baño de coagulación acuoso, que puede ser, por ejemplo, una solución acuosa diluída de
10. la sal empleada en el disolvente.
- 15.

- La presencia de hierro en la solución, se ha comprobado que tiene un efecto inhibitor sobre la polimerización y, además, que proporciona fibras de mayor color. No es posible trabajar a la concentración
20. cero de hierro, dado que algo de este metal se capta de los recipientes de reacción, etc. inevitablemente, y la utilización de equipo completamente no-ferroso, sería muy onerosa.

- De acuerdo con este invento, el procedimiento para la producción de fibras de acrilonitrilo de mejor color, comprende el polimerizar acrilonitrilo, catalíticamente, en una solución acuosa de una sal inorgánica, a una temperatura elevada, en presencia de una sal soluble de titanio disuelta en el disolvente de polimerización, y el hilar en forma de fibras, la solución
- 25.
- 30.

321896

18 E



resultante.

- Este invento puede aplicarse a procedimientos para la polimerización de acrilonitrilo sólo, o a procedimientos para la producción de copolímeros de acrilonitrilo con otros monómeros, tales como estireno, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acetato de vinilo, ácido itacónico, ácido acrílico, ácido metalil sulfónico, y sus sales, y mezclas de dos o más de estos monómeros, que pueden estar presentes en cantidades hasta las necesarias para producir un copolímero que no tenga menos de 80% en peso de unidades acrilonitrilo. La cantidad máxima de comonómero para dar estos copolímeros finales, se aproximará al 20%, aunque es posible una variación considerable a causa de los diferentes grados de polimerización de los dos monómeros. Se prefiere emplear monómeros en proporciones tales que el copolímero contenga de 90 a 95% en peso, de unidades acrilonitrilo. El procedimiento de este invento es especialmente eficaz cuando el polímero contiene grupos susceptibles de formar iones complejos.
- La sal de titanio empleada en el procedimiento de este invento, es preciso que sea soluble en la solución de polimerización, y la mayor parte de las sales de titanio solubles en agua, llenan este requisito. Un ejemplo adecuado es el oxalato de titanio y potasio. La concentración de iones de titanio, puede variar entre amplios límites, aunque una concentración del orden de 1 a 15 partes por millón en peso, sobre la base del peso de la solución de polimerización, es la preferida. Una concentración especialmente preferida,
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



está comprendida entre 1 y 6 partes por millón.

El procedimiento de este invento puede aplicarse en presencia de impurezas formadas durante la polimerización, y en presencia de aditivos tales como agentes de reducción. Algunos de estos aditivos e impurezas pueden, en realidad, mejorar los resultados obtenidos en presencia de titanio.

5.

El monómero o monómeros, se polimerizan en presencia de un catalizador de polimerización que, con preferencia, es un catalizador del tipo azo, formador de radicales libres a una temperatura elevada, por ejemplo comprendido entre los límites de 0,035% a 0,1%, y la solución resultante se hila en fibras utilizando un baño de coagulación acuoso, que puede contener una solución diluida de la sal inorgánica que forma el constituyente principal del disolvente de polimerización.

10.

15.

Este invento se aclara por los ejemplos siguientes, en los que los porcentajes son ponderales, salvo aviso en contra. En los Ejemplos, los valores de la amarillez de las fibras (Y) se expresa por la fórmula

20.

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

en la que R, B y G son las reflectancias para la luz roja, azul y verde medidas en un colorímetro.

EJEMPLO 1 - Se preparó una mezcla de partida para la polimerización, de la composición siguiente:

25.

azobis-isobutironitrilo	0,0486%
acrilonitrilo	18,6%
Acrilato de metilo	1,2%
ácido itacónico	0,246%



dióxido de tiourea	0,16%
isopropanol	0,897%
disolvente recirculado	

(que contenía 52% de tiocianato

5.           sódico en agua y 0,2 partes por  
              millón de hierro)                       76%

1 parte por millón (p.p.m.) de titanio (al estado de oxalato de titanio y potasio)

10.           El agua y el hidróxido sódico se añadieron para aumentar  
              la mezcla hasta 100% a un pH de 5.

La polimerización se realizó a 80°C. empleando un tiempo de aplicación de 100 minutos.

15.           La conversión fué del 58% y la amarillez de las fibras  
              brillantes de 3 denier obtenidas hilando la solución en  
              una solución acuosa al 10% de tiocianato sódico, fué de  
              0,05%.

EJEMPLO 2 - Se preparó una mezcla de alimentación de la composición siguiente:

20.	azobis-isobutironitrilo	0,0374%
	dióxido de tiourea	0,135%
	ácido itacónico	0,204%
	acrilonitrilo	17,1%
	acrilato de metilo	1,10%
25.	disolvente recirculado	0,8%

(que contenía 52% de tiocianato  
sódico y agua)                       73%

0,2 p.p.m. de hierro (al estado de sulfato ferroso amónico).

30.           A la mezcla se le añadieron agua e hidróxido

18 ENE 1966

321896



sódico para aumentarla hasta 100%, con un pH de 5.

La polimerización se realizó a una temperatura de 80°C. con un tiempo de permanencia de 80 minutos, siendo la conversión del 56%. La amarillez de las fibras mate obtenidas, de 4,5 denier, del polímero, fué de 0,075.

5.

La substitución del hierro por 3 p.p.m. de titanio (al estado de oxalato de titanio y potasio) proporcionó una amarillez de la fibra de 0,05, con una conversión de 57%.

10.

EJEMPLO 3 - La composición de una mezcla de partida para una polimerización era:

15.

azobis-isobutironitrilo	0,094%
dióxido de tiourea	0,200%
ácido itacónico	0,245%
acrilonitrilo	18,6%
acrilato de metilo	1,2%
disolvente recirculado	

(que contenía 52% de tiocianato

20.

sódico y agua)	76,0%
hierro	0,1 p.p.m.
titanio	4,5 "

25.

La polimerización se realizó a 80°C con un tiempo de permanencia de 100 minutos, para dar una conversión de 61%. La amarillez de la fibra era de 0,033 para una fibra brillante de 6 denier.

En las condiciones óptimas, utilizando hierro en lugar de titanio, la amarillez inferior para fibras brillantes de 6 denier, obtenidas, ha sido de 0,056.

30.

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
5. en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fecha y número siguientes: 18 de enero de 1965, nº 2125/65, acogéndose 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 Patente de Invención por 20 años en España sobre: "Procedimiento para la producción de fibras de poliacrilonitrilo mejoradas ópticamente"; caracterizándose por lo siguiente:
10. 15. 1.- Procedimiento para la producción de fibras de poliacrilonitrilo mejoradas ópticamente, polimerizando acrilonitrilo catalíticamente en una solución acuosa de una sal inorgánica a una temperatura elevada e hilando la solución resultante en fibras, CARACTERIZADO por realizarse la polimerización en presencia de una sal soluble de titanio disuelta en el disolvente de polimerización.
20. 2.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado por copolimerizarse el acrilonitrilo con hasta el 20% en peso de un comonomero.
25. 3.- Procedimiento según reivindicación 2, caracterizado porque el comonomero es estireno, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acetato de vinilo, ácido itacónico, ácido acrílico, ácido metalil sulfónico o sus sales,
30. o una mezcla de dos o más de estos compuestos.



- 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 ó 3, caracterizado porque el copolímero producido contiene de 90 a 95% en peso de unidades acrilonitrilo.
5. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la sal de titanio es oxalato de titanio y potasio.
- 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración de iones titanio es del orden de 1 a 15 partes por millón, en peso.
10. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración de iones titanio es del orden de 1 a 6 partes por millón.
15. 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la polimerización se lleva a cabo en presencia de impurezas formadas durante polimerizaciones anteriores.
20. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la polimerización se lleva a cabo en presencia de un catalizador azoico.
25. 10.- Procedimiento para la producción de fibras de poliacrilonitrilo mejoradas ópticamente; tal y como queda descrito substancialmente en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de nueve hojas es-

- 9 - 321896



critas a máquina por una sola cara.

Madrid, 18 ENE. 1966

COURTAULDS LIMITED

J. GÓMEZ ALBO Y MODET  
p. p. Firmado F. Hernández Ruiz