

322048



1^{er} CERTIFICADO DE ADICION.
CAS O 20.

Memoria Descriptiva

sobre

MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL N° 292.692, CONCEDIDA EL 25 DE NOVIEMBRE DE 1963, POR: "PROCEDIMIENTO DE RECUPERACION DE DIMETILFORMAMIDA, EN LA HILATURA EN HUMEDO DEL POLIACRILONITRILO".

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

La presente invención tiene por objeto un perfeccionamiento introducido en los métodos de recuperación y reutilización de la dimetilformamida utilizada en la técnica de la producción de polímeros o copolímeros de acrilonitrilo mediante polimerización de acrilonitrilo

5.

322048

- 2 -



en dimetilformamida.

Más particularmente, la presente invención tiene por objeto un perfeccionamiento introducido en la fase de purificación de la mezcla dimetilformamida-acrilonitrilo resultante de la extracción de la dimetilformamida de los baños de coagulación, mediante el procedimiento expuesto en la patente principal española N° 292.692, según el cual la recuperación del disolvente orgánico y típicamente de la dimetilformamida, de los baños de coagulación y/o de estirado empleados en el hilado en húmedo del poliacrilonitrilo, se efectúa utilizando el acrilonitrilo monómero como medio de extracción.

Con breve referencia a la citada patente principal, a cuyo completo contenido se remite para una mejor comprensión de los principios y finalidad de la presente invención, se adelantará que el procedimiento de extracción de la dimetilformamida de los citados baños de coagulación con empleo de acrilonitrilo monómero como medio de extracción, presenta ya notables ventajas respecto a los procedimientos anteriores de extracción, por ejemplo con cloruro de metileno o bien con ésteres metílicos y etílicos del ácido fórmico y del ácido acético, y de sus mezclas con cloruro de metileno. En efecto, además de las ventajas resultantes de la eliminación de las fases de destilación necesarias para la separación del extractor respecto a la dimetilformamida extraída, y de la resultante eliminación del inconveniente de las notables cantidades de dimetilformamida y de extractor que se pierden, el pro-

322048

- 3 -



cedimiento de extracción según la patente principal permite igualmente conseguir dos ventajosas condiciones:

5. 1) La mezcla dimetilformamida-acrilonitrilo obtenida por efecto del procedimiento de extracción según la patente principal, se identifica con la mezcla a introducir en el ambiente de polimerización, para la producción de polímeros o copolímeros de acrilonitrilo, evidentemente con la adición de adecuadas cantidades de acrilonitrilo, para obtener las relaciones deseadas y correspondientes a la necesidad de polimerización.

15. 2) La mezcla acrilonitrilo-dimetilformamida, obtenida por tal procedimiento de extracción en las condiciones expuestas en la patente principal, que se presenta en gran parte casi incolora, puede considerarse como suficientemente pura para ser enviada a la polimerización. En la patente principal se preveía por otra parte que podían eliminarse fácilmente eventuales vestigios de impurezas haciendo pasar la mezcla a través de torres rellenas de carbono granular o resinas desmineralizadoras de cambio de iones.

25. En efecto, utilizando para la polimerización las mezclas formadas y extraídas de los baños de coagulación según la patente principal, pueden obtenerse polímeros de suficiente pureza y peso molecular, con aceptables tiempos de iniciación de la polimerización y buena relación de conversión del monómero en polímero.

30. Se ha comprobado por otra parte, según la invención, que las impurezas presentes en las citadas mezclas de acrilonitrilo y dimetilformamida, obtenidas según la patente principal, tienen un particular efecto

322048

- 4 -

2^a



- sobre el desarrollo de la polimerización, en particular sobre los tiempos de iniciación y, aunque en grado menor, sobre la relación de conversión a igualdad de tiempo de polimerización efectiva. Se ha comprobado que las impurezas de diverso tipo tienen su propio efecto específico sobre el fenómeno de la polimerización. Se ha comprobado además que la eliminación selectiva de impurezas de diverso tipo lleva a la consecución de determinadas ventajas y efectos sobre la polimerización y también sobre el producto obtenido.
- 5.
- 10.

- Según la invención, el perfeccionamiento se concreta en la individualización y empleo en el campo específico de la purificación de las mezclas de dimetilformamida-acrilonitrilo obtenidas en los procedimientos de recuperación según la patente principal, y en su ulterior utilización para la polimerización del acrilonitrilo en dimetilformamida al objeto de producir fibras de polímeros y copolímeros de acrilonitrilo, en particular para hilatura en húmedo, de particulares métodos de purificación con el empleo de resinas de cambio iónico y de particulares resinas adecuadas para actuar en el ambiente constituido por el disolvente orgánico considerado selectivamente respecto a las impurezas contenidas en dichas mezclas.
- 15.
- 20.

- 25.
- Se ha establecido que tales impurezas están constituidas en su mayor parte por formiato y acetato de potasio y además por impurezas ácidas y básicas derivadas probablemente de la hidrólisis de las dos sales mencionadas y de la dimetilformamida.

- 30.
- Por las pruebas experimentales reali-

322048

- 5 -



- zadas, que más adelante se especificarán, sobre la realización práctica del perfeccionamiento en cuestión, se ha comprobado que tales impurezas tienen una particular influencia sobre el fenómeno de la polimerización del acrilonitrilo en dimetilformamida, en particular sobre los tiempos de iniciación de la polimerización, sobre la relación de conversión del monómero en polímero, sobre el peso molecular del polímero obtenido y finalmente sobre el color del hilado obtenido. Se ha observado también que las impurezas constituidas por el acetato y el formiato de potasio y las impurezas básicas tienen una particular influencia sobre tales factores.
- 5.
- 10.

- Por consiguiente, el perfeccionamiento en cuestión se refiere a un procedimiento de purificación de la mezcla acrilonitrilo-dimetilformamida, descrito en la patente principal y se caracteriza por el hecho de que tal purificación se efectúa con el empleo de resinas de cambio iónico, porque tales resinas son seleccionadas entre clases definidas, para obtenerse una acción selectiva adecuada para la eliminación prácticamente total de las impurezas que influyen nocivamente sobre el fenómeno de la polimerización sucesiva del acrilonitrilo en dimetilformamida, y además por el hecho de que tal procedimiento de purificación se efectúa con el empleo de resinas fuertemente ácidas y de resinas básicas.
- 15.
- 20.
- 25.

- Por evidentes razones económicas, la eliminación de las impurezas, obtenida con el empleo de ambas resinas mencionadas, se efectúa preferentemente mediante un solo paso sobre una capa que incluye las dos resinas mencionadas.
- 30.

322048

- 6 -



Según una importante característica de la invención, se utilizan resinas fuertemente ácidas pertenecientes a la clase de los copolímeros de estireno y divinilbenceno, que contienen grupos sulfónicos. Como resinas básicas, se utilizan las resinas a base de sales de amonio cuaternario en forma hidratada o a base de aminas alifáticas. Ambos tipos de resina son insolubles en dimetilformamida y cambian los iones en disolventes orgánicos.

Los ventajosos efectos de la invención han sido determinados mediante pruebas experimentales de purificación de mezclas dimetilformamida-acrilonitrilo obtenidas en los procedimientos de recuperación de dimetilformamida de los baños de coagulación usados en el hilado de polímeros y copolímeros de acrilonitrilo. La mezcla dimetilformamida-acrilonitrilo se ha obtenido como resultado de la extracción de los mencionados baños de coagulación de la dimetilformamida con acrilonitrilo, en las modalidades descritas en la citada patente española Nº 292.692. de la misma solicitante.

Se han empleado dos muestra de la citada mezcla, que presentaban impurezas en diverso grado. Ambas muestras han sido tratadas con una resina fuertemente ácida a base de un copolímero de estireno y de divinilbenceno conteniendo grupos sulfónicos, y una resina básica a base de aminas terciarias alifáticas, siendo adecuadas ambas resinas para el cambio de iones en disolventes orgánicos. Para verificar la eficacia de las citadas mezclas tratadas en la polimerización, se han efectuado pruebas de polimerización sobre las muestras tratadas como queda descrito y sobre otras muestras constituidas por una mezcla de dimetilformamida y acrilonitrilo, obtenidas de modos similar por la extracción de dimetilformamida

322048

- 7 -

21



de los citados baños de coagulación mediante acrilonitrilo, pero que no han experimentado el tratamiento con las resinas anteriormente descritas.

- En particular, se ha obtenido una
5. primera mezcla acrilonitrilo-dimetilformamida (mezcla I) sometiendo a extracción un baño de coagulación a base de formiato de potasio compuesto por un 51% de HCOOK, un 34% de H₂O y un 15% de dimetilformamida mediante monómero de acrilonitrilo en las proporciones de 8,4
 10. partes en peso de acrilonitrilo por cada 100 partes en peso de baño; esta mezcla, con las modalidades conocidas ha sido agitada con formiato de potasio seco para reducir el porcentaje de agua contenido en la misma desde el 6 al 2,8%.
 15. Después de este tratamiento, la mezcla queda así constituida: 2,81% en peso de agua; 46,10% en peso de acrilonitrilo; 50,94% en peso de dimetilformamida y 0,143% de impurezas residuales después del tratamiento de la mezcla en un horno a 105°; densidad de
 20. la mezcla a 20°, 8,870; se han apartado 50 cm³ de esta mezcla para la prueba de polimerización, constituyendo la muestra no tratada con las resinas; otros 100 cm³ se han hecho pasar sobre una capa mixta de una resina fuertemente ácida a base de un copolímero sulfonado de estireno y divinilbenceno y una resina básica a base de
 25. aminas terciarias alifáticas.

- En este punto, a los 50 cm³ de mezcla no tratada y a otros 50 cm³ de mezcla tratada con las citadas resinas (muestra A) se ha añadido 0,15 g de
30. peróxido de laurilo; después de la disolución del cata-

322048

- 8 -



- lizador, se han introducido las dos mezclas en dos proyectores de vidrio cargados en un termostato a 58°C para la polimerización. Después de tres horas del comienzo de la polimerización, las dos mezclas han sido
5. descargadas en recipientes conteniendo alcohol metílico para detener la polimerización y recuperar, después del lavado y secamiento, los polímeros producidos.
- Estos han sido pesados habiéndose determinado el peso molecular y el grado de amarillez de
10. los polvos.
- Para la confrontación, se han calculado los tiempos de iniciación, el porcentaje de monómero convertido, el peso molecular y el grado de blancura.
15. Los rendimientos en cuanto a producción de polímero se han calculado teniendo presente que en los 50 cm³ de mezcla se encuentran contenidos 20,4 g de monómero de acrilonitrilo. Se ha obtenido una segunda
20. mezcla de acrilonitrilo-dimetilformamida (mezcla II) sometiendo a extracción un baño de coagulación a base de acetato de potasio, conteniendo un 48% de CH₃COOK, un 12% de dimetilformamida y un 40% de agua con acrilonitrilo monómero en la relación de 1 parte en peso de acrilonitrilo por cada 7 partes en peso de baño. La mezcla
25. así obtenida contiene aproximadamente un 65% de acrilonitrilo y se ha diluido en dimetilformamida hasta llevar el contenido en acrilonitrilo al 45% aproximadamente, de manera que pueda controlarse la polimerización e impedirse que resulte demasiado violenta.
30. Después de la dilución, la mezcla re-

322048

- 9 -



5. sulta por consiguiente compuesta del siguiente modo:
2,2% en peso de agua; 45,10% en peso de acrilonitrilo;
52,59% en peso de dimetilformamida y 0,11% de impurezas
residuales después del tratamiento de la mezcla en un
horno a 105°C.

10. Se han conservado 70 cm³ de esta mezcla para la prueba de polimerización sobre muestra no tratada con las resinas (muestra B'). Otros 100 cm³ se han hecho pasar sobre una capa mixta de las mismas resinas ácidas y básicas usadas para la primera mezcla (mezcla I). En este punto, a los 70 cm³ de la muestra D' y a los 70 cm³ de mezcla tratada con resinas (muestra B), se ha añadido 0,2 g de peróxido de laurilo y se han cargado las dos muestras en un termostato a 60°C para la
15. polimerización. Después de tres horas desde el comienzo, se ha interrumpido la polimerización y se han obtenido los polímeros como se describe anteriormente.

20. Los rendimientos han sido calculados teniendo presente que en 70 cm³ de mezcla van contenidos 28 g de acrilonitrilo.

En la siguiente tabla se indican los datos relativos a las polimerizaciones de las cuatro muestras A, A', B y B'.

322048

- 10 -

T A B L A I.

	<u>Muestras</u>			
	A'	A	B'	B
Porcentaje de impurezas residuales de la mezcla después del tratamiento de la misma en horno a 105°C.	0.143	0.02	0.11	0.01
Tiempo de iniciación	7'15"	3'30"	13'3"	5'
Cantidad de polímero obtenido, gramos	3,2	9,7	13,6	15,9
Porcentaje de monómero convertido en polímero	15.9	47.5	48.6	56.7
Peso molecular del polímero	9.893	64.307	58.370	62.470
Color del polímero	amarillo oscuro	blanco	muy amarillo	blanco

30. Preferiblemente, el citado tratamiento con resinas se efectúa con un caudal de 5 a 10 litros

322048

- 11 -



por hora de mezcla de dimetilformamida-acrilonitrilo por litro de resina.

La altura de la capa de resina empleada está comprendida preferiblemente entre 60 y 100 cm.

5. Del examen de los datos obtenidos en las pruebas de polimerización resultan evidentes las ventajas conseguidas aplicando el tratamiento con resinas según la invención. En efecto, el tiempo de iniciación de la polimerización, las cantidades de polímero obtenido y por consiguiente la conversión del monómero, y el color, son netamente superiores en las muestras tratadas.

10. Es también evidente la influencia del tratamiento con resinas sobre la muestra de mezcla obtenida de baños de coagulación que contienen formiato de potasio (muestra A). Se ha podido establecer así la gran importancia que asume la eliminación de las impurezas provenientes de tal baño, como asimismo la grande y sorprendente eficacia del perfeccionamiento según la invención en la eliminación de tales impurezas.

15. En el caso en que el tratamiento con resinas se efectúe sobre muestras de mezclas procedentes de baños de coagulación que contienen acetato de potasio, la influencia de tal tratamiento es también muy favorable y se manifiesta en la neta mejora del tiempo de iniciación y en el color del polímero. Asimismo, los otros factores característicos de la polimerización resultan mejorados, si bien en una medida menos neta. De este hecho puede deducirse que la presencia del acetato de potasio y de las impurezas deri-
- 20.
- 25.
- 30.

322048

- 12 -



vadas del mismo influyen en medida menor sobre estos últimos factores característicos.

- Se llega por consiguiente a la conclusión de que el tratamiento según la invención, aplicado a mezclas de dimetilformamida-acrilonitrilo obtenidas en la recuperación de la dimetilformamida de los baños de coagulación, que contienen formato de potasio y acetato de potasio, ha demostrado ser sorprendentemente eficaz.
- 5.
10. No habiendo efectuado la identificación de todas las impurezas presentes en las citadas mezclas, la solicitante mantiene que probablemente se encuentren presentes otros compuestos, también en una medida mínima, aparte de los identificados y descritos, que ejercen una acción nociva sobre la polimerización.
- 15.
- Por consiguiente, aquélla se limita a establecer y describir el perfeccionamiento objeto de la presente invención y a indicar los sorprendentes y ventajosos efectos obtenidos con la aplicación de la invención en la purificación de las citadas mezclas de dimetilformamida-acrilonitrilo.
- 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 un Certificado de Adición presentado en Italia, con fecha
- 25.
30. 23 de Enero de 1.965 nº 1533/65, acogiendo por lo tanto

322048

- 13 -



- a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, sobre: Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal n° 292,692, concedida el 25 de noviembre de 1963, por: "PROCEDIMIENTO DE RECUPERACION DE DIMETILFORMAMIDA, EN LA HILATURA EN HUMEDO DEL POLIACRILONITRILO", caracterizándose por lo siguiente:
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal n° 292.692, concedida el 25 de noviembre de 1963, por: "Procedimiento de recuperación de dimetilformamida, en la hilatura en húmedo del poliacrilonitrilo", caracterizadas por el empleo de resinas de cambio iónico para la purificación de las mezclas de dimetilformamida y acrilonitrilo, obtenidas en los procedimientos de recuperación anteriormente indicados.
- 2ª.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por el empleo de resinas de cambio iónico, que ejercen en el ambiente constituido por la dimetilformamida y el acrilonitrilo, una acción selectiva sobre las impurezas que comprenden acetato de potasio, formato de potasio, ácido fórmico, ácido acético y dimetilamina, ya sea libre o bien en forma de sales de formato o de acetato de dimetilamina.
- 3ª.- Mejoras según las reivindicaciones 1 y/o 2, caracterizadas por el empleo de resinas de cambio iónico del tipo comprendido en las clases de las resinas fuertemente ácidas, a base de copolímeros de estireno y divinilbenceno que contienen grupos sulfónicos, y de las resinas básicas que contienen amonio

322048

- 14 -



cuaternario en forma hidratada y aminas alifáticas.

5. 4ª.- Mejoras según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas por el hecho de que la purificación se efectúa mediante paso de la mezcla dimetilformamida-acrilonitrilo sobre una capa única que comprende a la resina fuertemente ácida o a la resina básica.
10. 5ª.- Mejoras según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas por el hecho de que el tratamiento de la mezcla dimetilformamida-acrilonitrilo impura con las resinas de cambio iónico se efectúa a temperatura ambiente.
15. 6ª.- Mejoras según una o más de las anteriores reivindicaciones, caracterizadas por el hecho de que el citado tratamiento de la mezcla dimetilformamida-acrilonitrilo impura se efectúa a presión ambiente.
20. 7ª.- Mejoras según una o más de las reivindicaciones precedentes, caracterizadas por el hecho de que el citado tratamiento se efectúa con un caudal de 5 a 10 litros por horas de mezcla dimetilformamida-acrilonitrilo por litro de resina.
25. 8ª.- Mejoras según una o más de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que la altura de la capa de resina está comprendida entre 60 y 100 cm.
30. 9ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal n° 292.692, concedida el 25 de noviembre de 1.963, por: "PROCEDIMIENTO DE RECUPERACION DE DIMETILFORMAMIDA, EN LA HILATURA EN HUMEDO DEL POLIACRILONITRILLO", tal y como queda sustancialmente

322048

- 15 -



descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de QUINCE HOJAS
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 21

ENE 1938

5.

SNIA VISCOSA SOCIETA' NAZIONALE INDUSTRIA APPLICAZIO-
NI VISCOSA S.p.A.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET
F. Hernández Ruiz