

326196

PATENTE DE INTRODUCCION
=====

Ref: Your Case No. 17.215.

326196

30



Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para la producción de polímeros
de acrilonitrilo".

=====

Solicitante: AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana, re-
sidente en Berdan Avenue, Township of Wayne, Estado de
New Jersey, EE.UU. de A.

=====

Esta invención se relaciona en general con el
arte de producción de polímeros de acrilonitrilo y es-
pecialmente con ciertas mejoras nuevas y útiles en la
producción de polímeros de acrilonitrilo formadores de
5. filamentos (transformables en filamentos) que contie-

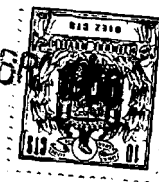
326196



nen también una amina terciaria heterocíclica vinil-sus-
tituida y mas particularmente una vinilpiridina, combi-
nada en la molécula polímera.

5. Se conocen, naturalmente, homopolímeros de acri-
lonitrilo y copolímeros de éste con otros compuestos or-
gánicos copolimerizables que contienen por lo menos un
enlace etilénico. Estos polímeros han tenido una gran
aceptación en la producción de muchos productos comercia-
les valiosos, por ejemplo caucho sintético, y, mas re-
cientemente, fibras sintéticas.
- 10.

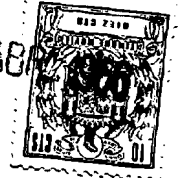
15. Los recientes avances en la polimerización de acri-
lonitrilo se han relacionado principalmente con la poli-
merización en medios acuosos, por ejemplo como se descri-
be en la patente estadounidense número 2.436.926, de Ja-
cobson, de fecha 2 de marzo de 1948, la patente estado-
unidense número 2.462.354, de Brubaker y Jacobson, del
22 de febrero de 1949 y la patente estadounidense núme-
ro 2.640.049, de Rothrock, del 26 de mayo de 1953; y con
el uso de sistemas catalizadores de reducción-oxidación
que tratan de dar una elevada producción de polímero en
un corto tiempo a una temperatura moderada. Los siste-
mas catalizadores de reducción-oxidación que comprenden
un compuesto peroxilo y un compuesto sulfoxilo, tal como
por ejemplo persulfato amónico y disulfito sódico, han
sido empleados para la polimerización y copolimerización
de acrilonitrilo (véanse, por ejemplo, las patentes es-
tadounidenses antes mencionadas), como asimismo los sis-
temas de reducción-oxidación que comprenden un clorato
soluble en agua, por ejemplo clorato sódico o potásico,
y un sulfito, bisulfito o hidrosulfito soluble en agua,
- 20.
- 25.
- 30.



por ejemplo sulfito, bisulfito o hidrosulfito sódicos (véanse, por ejemplo, la patente británica número 706.138 y la patente estadounidense número 2.751.374, de Cresswell, de fecha 19 de junio de 1956).

5. Procedimientos tales como los descritos en las citadas patentes y en otras han sido mencionados como aplicables a la producción de acrilonitrilo homopolímero y copolímeros del mismo con muchos otros materiales monoetilénicamente insaturados que son copolimerizables con acrilonitrilo, por ejemplo acrilato de metilo, acetato de metilo, acrilamida, ácido acrílico, metacrilonitrilo, etc.

10. Para mejorar la receptividad a los tintes del poliacrilonitrilo filamentosos, se ha sugerido en muchas patentes la copolimerización de un monómero básico con el acrilonitrilo para comunicar una mejor receptividad a los tintes (especialmente respecto a los tintes ácidos) al producto final. Las diversas vinilpiridinas han sido profusamente empleadas o propuestas para este fin
15. (véanse, por ejemplo, la patente estadounidense nº 2.491.471, de Arnold, de fecha 20 de diciembre de 1949; la patente estadounidense nº 2.687.938, de Chaney y Hoxie, de fecha 31 de agosto de 1954; la patente canadiense nº 522.812, de fecha 20 de marzo de 1956; y la patente canadiense nº 524.179, de fecha 24 de abril de 1956). Los problemas encontrados en la formación de copolímeros
20. hilables o formadores de fibras de acrilonitrilo y vinilpiridina que son uniformes desde el punto de vista de la distribución de pesos moleculares y la estructura, y
25. en otras características, se indican en la patente antes
- 30.



- mencionada número 2.640.049, de Rothrock. Como la polimerización de acrilonitrilo solo y con otros monómeros copolimerizables se efectúa comúnmente bajo condiciones ácidas (generalmente en presencia de un ácido inorgánico) cuando se utiliza un sistema catalizador de reducción-oxidación, el copolímero de acrilonitrilo-vinilpiridina se obtiene en forma de una sal de adición del mismo con el ácido empleado en el procedimiento de polimerización, por ejemplo nítrico, clorhídrico, sulfúrico, etc.
- 5.
10. Los polímeros de acrilonitrilo que no contienen ningún componente modificador básico pueden lavarse fácilmente con agua sola, sustancialmente libre de aniones tales como nitrato, cloruro, sulfato, etc., pero no ocurre así cuando el polímero de acrilonitrilo contiene un grupo básico.
15. Cuando se hilan en seco filamentos o fibras a partir de soluciones orgánico-disolventes de un polímero de acrilonitrilo que contenga también una vinilpiridina combinada en la molécula polímera, no se tropieza generalmente con ningún problema particular aun cuando aquel presente la forma de una sal de adición del polímero con el ácido empleado en el procedimiento de polimerización, ejemplos de los cuales se han indicado anteriormente. Sin embargo, cuando soluciones disolventes orgánicas de un copolímero de acrilonitrilo-vinilpiridina que contiene aniones enlazados son hiladas en húmedo en ciertos baños coagulantes acuosos, por ejemplo una solución acuosa que contenga del 3 al 25% aproximadamente en peso de un tiocianato soluble en agua (específicamente tiocianato sódico), surgen con frecuencia dificultades debidas al he-
- 20.
- 25.
- 30.



- cho de que el polímero (si no presenta inicialmente la forma de la sal del ácido tiociánico) es convertido en una sal de ácido tiociánico cuando la solución polímera es extrusionada a través de las aberturas de una hilera para formar un material filamentosamente gelificado al entrar en contacto con el citado baño coagulante acuoso. Tales dificultades presentan comúnmente la forma de la obtención de colores sin tonalidad definida cuando se intenta teñir la fibra o tejido terminado con ciertos colorantes, por ejemplo colorantes ácidos premetalizados.
5. Asimismo, la fibra húmeda pueda absorber cantidades apreciables de hierro (por ejemplo por la corrosión del equipo), que luego puede evidenciarse en forma de rayas rojas de tiocianato de hierro en la fibra húmeda (o como tonalidad rosada o rosa amarillenta en la fibra después de su secado inicial) cuando se une al polímero una gran cantidad de ácido tiociánico en forma de sal de adición. Estas mismas dificultades surgen cuando los copolímeros de acrilonitrilo-vinilpiridinas son disueltos en ciertas soluciones acuosas, por ejemplo una solución acuosa concentrada de un tiocianato soluble en agua, y por las mismas razones.
10. 15. 20.

- La invención descrita y reivindicada en la solicitud copendiente de Arthur Cresswell, nº 605,446, depositada el 21 de agosto de 1956, actualmente patente nº 2.916.348, de fecha 8 de diciembre de 1959, y transferida al mismo concesionario de la presente invención, se basa en el descubrimiento de Cresswell de que en la producción de filamentos a partir de una sal de ácido inorgánico formadora de filamentos, de un polímero de
25. 30.



acrilonitrilo, que contiene también una vinilpiridina combinada en la molécula polímera, se evita las dificultades antes citadas y se obtienen unos resultados perfeccionados mediante el hilado en húmedo en un baño coagulante acuoso de una solución de la citada sal del referido polímero para formar un material filamentosos gelificado. Subsiguientemente, este material filamentosos gelificado es puesto en contacto con una solución amoniacal acuosa (preferiblemente una solución de amoníaco) que tenga un pH comprendido entre 8 y 11 aproximadamente, y preferiblemente de 10 aproximadamente. Mediante este tratamiento, el material filamentosos gelificado se torna sustancialmente libre de aniones enlazados.

Puede indicarse aquí que hay otras dificultades que pueden surgir si se emplea un polímero en forma de sal, por ejemplo en una solución salina inorgánica en la producción de una fibra. El uso de un polímero en forma de sal tiene por resultado unas soluciones de "dope" (hilables) de un pH inferior a 7,0, de manera que parte o la totalidad de la piridina en la molécula polímera se encuentra presente como catión piridínico en solución. Cuando la solución polímera es extrusionada a través de las aberturas de una hilera para formar un material filamentosos gelificado tras establecer contacto con una solución salina acuosa, por ejemplo tiocianato sódico acuoso, como baño coagulante, el material gelificado contiene cationes piridínicos y también aniones tiocianatos para equilibrar la carga, teniendo así por resultado las dificultades antes mencionadas, causadas por la contaminación con tiocianato. Tales dificultades



- tades pueden evitarse mediante el uso de un polímero lavado con amoniaco que tenga por resultado una solución de dope de un pH de 7,0 a 7,5. Las citadas dificultades pueden evitarse también usando un disolvente ajustado a un elevado pH, de manera que la resultante solución del dope con polímero en forma de sal sea de un pH de 7,0 a 7,5. Sin embargo, el uso de un pH elevado en el disolvente conduce a la degradación del mismo. Las dificultades existentes con el tiocianato ligado pueden evitarse también ajustando el pH de la solución del dope después de mezclarse el polímero y el disolvente. Sin embargo, ninguno de estos métodos, a excepción del lavado con amoniaco del polímero, tiene por resultado un material filamentososo gelificado sustancialmente libre de aniones ligados, así como un sistema disolvente sustancialmente libre de todos los iones, a excepción del catión, por ejemplo sodio, y del anión, por ejemplo tiocianato, originalmente presentes en la solución salina inorgánica empleada como disolvente.
5. tades pueden evitarse mediante el uso de un polímero lavado con amoniaco que tenga por resultado una solución de dope de un pH de 7,0 a 7,5. Las citadas dificultades pueden evitarse también usando un disolvente ajustado a un elevado pH, de manera que la resultante solución del dope con polímero en forma de sal sea de un pH de 7,0 a 7,5. Sin embargo, el uso de un pH elevado en el disolvente conduce a la degradación del mismo. Las dificultades existentes con el tiocianato ligado pueden evitarse también ajustando el pH de la solución del dope después de mezclarse el polímero y el disolvente. Sin embargo, ninguno de estos métodos, a excepción del lavado con amoniaco del polímero, tiene por resultado un material filamentososo gelificado sustancialmente libre de aniones ligados, así como un sistema disolvente sustancialmente libre de todos los iones, a excepción del catión, por ejemplo sodio, y del anión, por ejemplo tiocianato, originalmente presentes en la solución salina inorgánica empleada como disolvente.
10. tades pueden evitarse mediante el uso de un polímero lavado con amoniaco que tenga por resultado una solución de dope de un pH de 7,0 a 7,5. Las citadas dificultades pueden evitarse también usando un disolvente ajustado a un elevado pH, de manera que la resultante solución del dope con polímero en forma de sal sea de un pH de 7,0 a 7,5. Sin embargo, el uso de un pH elevado en el disolvente conduce a la degradación del mismo. Las dificultades existentes con el tiocianato ligado pueden evitarse también ajustando el pH de la solución del dope después de mezclarse el polímero y el disolvente. Sin embargo, ninguno de estos métodos, a excepción del lavado con amoniaco del polímero, tiene por resultado un material filamentososo gelificado sustancialmente libre de aniones ligados, así como un sistema disolvente sustancialmente libre de todos los iones, a excepción del catión, por ejemplo sodio, y del anión, por ejemplo tiocianato, originalmente presentes en la solución salina inorgánica empleada como disolvente.
15. Antes de nuestra invención se sugirió que, en la producción de un polímero de acrilonitrilo formador de filamentos que contenga también una vinilpiridina combinada en la molécula polímera, las dificultades antes mencionadas en la producción y en el teñido de filamentos producidos con el polímero de acrilonitrilo se evitan o reducen al mínimo y podrían obtenerse resultados perfeccionados, poniendo en contacto (mediante mezclado, por ejemplo, en forma de suspensión) forma de una sal de ácido inorgánico del citado polímero con un agente de tratamiento líquido alcalino que comprenda una solución amoniacal.
20. Antes de nuestra invención se sugirió que, en la producción de un polímero de acrilonitrilo formador de filamentos que contenga también una vinilpiridina combinada en la molécula polímera, las dificultades antes mencionadas en la producción y en el teñido de filamentos producidos con el polímero de acrilonitrilo se evitan o reducen al mínimo y podrían obtenerse resultados perfeccionados, poniendo en contacto (mediante mezclado, por ejemplo, en forma de suspensión) forma de una sal de ácido inorgánico del citado polímero con un agente de tratamiento líquido alcalino que comprenda una solución amoniacal.
25. Antes de nuestra invención se sugirió que, en la producción de un polímero de acrilonitrilo formador de filamentos que contenga también una vinilpiridina combinada en la molécula polímera, las dificultades antes mencionadas en la producción y en el teñido de filamentos producidos con el polímero de acrilonitrilo se evitan o reducen al mínimo y podrían obtenerse resultados perfeccionados, poniendo en contacto (mediante mezclado, por ejemplo, en forma de suspensión) forma de una sal de ácido inorgánico del citado polímero con un agente de tratamiento líquido alcalino que comprenda una solución amoniacal.
30. Antes de nuestra invención se sugirió que, en la producción de un polímero de acrilonitrilo formador de filamentos que contenga también una vinilpiridina combinada en la molécula polímera, las dificultades antes mencionadas en la producción y en el teñido de filamentos producidos con el polímero de acrilonitrilo se evitan o reducen al mínimo y podrían obtenerse resultados perfeccionados, poniendo en contacto (mediante mezclado, por ejemplo, en forma de suspensión) forma de una sal de ácido inorgánico del citado polímero con un agente de tratamiento líquido alcalino que comprenda una solución amoniacal.



cal acuosa de un pH comprendido entre 8,5 y 10,5 aproximadamente, por ejemplo de 9 a 10, a fin de reducir sustancialmente la cantidad de ácido inorgánico presente como sal en el citado polímero. El ácido orgánico que se combina en el polímero en forma de sal es el empleado en el procedimiento de polimerización y ordinariamente es un ácido mineral fuerte, tal como por ejemplo nítrico, sulfúrico, fosfórico, clorhídrico, etc.

La presente invención es una mejora sobre la técnica descrita en el párrafo precedente y proporciona nuevos, útiles e inevitantes resultados. Se basa en nuestro descubrimiento de que, en la producción de un polímero formador de filamentos formado, en peso, por una proporción elevada (superior al 50 %) de acrilonitrilo y una proporción pequeña (inferior al 50 %) de una vinil piridina combinada en la molécula polímera, se puede reducir sustancialmente la cantidad de ácido inorgánico presente como sal en el citado polímero (así como asegurar otras ventajas inesperadas descritas mas adelante) poniendo en contacto, entre 40 y 80°C, una forma de sal inorgánica, no disuelta o sólida, del citado polímero con un agente de tratamiento líquido (mas particularmente un líquido acuoso) que se mantiene a un pH comprendido entre 5,0 y 7,5, y preferiblemente entre 6,0 y 7,0 aproximadamente, mediante la adición de una solución acuosa de amoníaco.

Generalmente se realiza un lavado preliminar del polímero con agua a una temperatura comprendida entre 10 y 80°C por ejemplo, para separar así del polímero el ácido libre y algún polímero combinado en forma de sal.



- Después del tratamiento con amoníaco del polímero, es discrecional el que este tratamiento sea o no seguido de lavado con un fluido aproximadamente neutro que comprenda agua, por ejemplo agua sola. Si al final del
5. tratamiento con amoníaco el pH del polímero es aproximadamente neutro (por ejemplo no superior a 7,5 aproximadamente), puede no resultar necesario un lavado adicional. Sin embargo, si ha de aplicarse un lavado final a fin de separar cualesquiera cantidades pequeñas de
10. amoníaco adsorbido que pueda encontrarse presente y/o cualquier sal amónica resultante del tratamiento del polímero con la solución amónica acuosa, puede emplearse por ejemplo agua desionizada que tenga un pH de tan solo 6,0, por ejemplo. Pueden emplearse otros fluidos
15. acuosos que comprendan agua y que sean aproximadamente neutros (por ejemplo de un pH comprendido entre 6,0 y 7,3 ó 7,4 aproximadamente).

- Practicando nuestra invención, hemos observado que pueden separarse mas rápida y completamente aniones
20. nitratos y/u otros de una forma de sal ácida inorgánica de un copolímero de acrilonitrilo y una vinilpiridina, respecto a como podía efectuarse por los métodos anteriores, al mismo tiempo que se reduce el nivel de degradación del polímero, evidenciado por un mejor color del
25. mismo. Como resultado, pueden prepararse fibras de un color perfeccionado y el nivel de contaminación de las corrientes del procedimiento se reduce considerablemente.

- Otra ventaja inesperada que deriva de nuestra
30. invención consiste en que ésta requiere el uso de solo

326196



5. un 15 a un 20 % aproximadamente de amoníaco, en comparación con los procedimientos que implican el uso de unas condiciones de pH de 8 a 11, por ejemplo, y una temperatura de 20 a 30°C (temperatura ambiente) en el contacto del tipo antes mencionado de copolímero con una solución amónica acuosa.

10. Nuestra invención proporciona un copolímero de acrilonitrilo-vinilpiridina que es casi neutro y no contiene ninguna cantidad grande de NH₃ adsorbida sobre su superficie. Mediante las prácticas anteriores que implican el uso de unas condiciones superiores de pH (por ejemplo de 8 a 11) y unas condiciones de tratamiento a temperatura ambiente, el copolímero resultante de acrilonitrilo se contaminaba con NH₃ libre adsorbido sobre su superficie y que era difícil de separar del mismo. Practicando la presente invención, el copolímero es sustancialmente libre de aniones y también del producto químico (amoníaco) utilizado para facilitar su separación. Esto representa un factor de considerable importancia puesto que el amoníaco es fuertemente adsorbido y puede separarse de otro modo sólo mediante lavado del polímero con un gran exceso de agua. Tal lavado extensivo aumenta evidentemente de modo considerable el tiempo y el costo de realización del procedimiento.

15.

20.

25.

30. Practicando el método de la presente invención, como queda brevemente descrito y tal como se expone mas detalladamente luego, se proporciona un medio sencillo y económico para separar aniones enlazados, tales como nitrato, sulfato, cloruro, etc., del polímero y que,



- si no se separan de modo sustancialmente completo, se convertirán en una inconveniente forma de sal (por ejemplo tiocianato) cuando el polímero se transforma en filamentos mediante ciertos procedimientos mas adelante descritos. El tratamiento separa también cualesquiera otras impurezas que sean solubles en una solución amoniaca acuosas y que puedan afectar o tiendan a afectar el color, la estabilidad térmica o receptividad a los tintes de la fibra o filamento terminado. Además,
5. los filamentos húmedos preparados a partir de los polímeros tratados con amoníaco no se manchan con hierro en forma de tiocianato férrico, por ejemplo, Una importante ventaja de nuestra invención respecto a la descrita y reivindicada en la citada solicitud copendiente
10. de Cresswell, consiste en que, tratando el polímero de acuerdo con nuestra invención, en lugar de tratar los filamentos gelificados como se hace por Cresswell, el nivel de contaminación de las corrientes del procedimiento (empleadas en la producción de filamentos a partir del polímero) es materialmente reducido y de hecho casi completamente evitado cuando el tratamiento con amoníaco del polímero es tal que ha sido convertido de modo sustancialmente completo en forma de base libre, por ejemplo con un contenido en anión ligado, específicamente el nitrato, del 0,2 % ó menos (calculado como nitrato sódico), basado en el peso del polímero. Cuando se usa un disolvente inorgánico, la purificación del disolvente se efectúa normalmente mediante reconcentración del disolvente. Como los aniones introducidos en
15. el sistema disolvente junto con el polímero son frecuen
- 20.
- 25.
- 30.

326196



temente mas solubles que el anión tiocianato, la reconcentración de tiocianato se hace mas difícil y de hecho puede resultar imposible debido a la precipitación de tiocianato sódico en concentraciones inferiores a las requeridas para la solución del polímero.

5.

Los anteriores resultados ventajosos, y otros, derivados de la invención, se obtienen sin afectar adversamente a las otras propiedades útiles de los filamentos producidos a partir del copolímero de acrilonitrilo-vinilpiridina tratado con amoníaco (por ejemplo,

10.

tenacidad, alargamiento, resistencia al agua, resistencia a la abrasión, etc.) y en modo alguno podría haberse predicho, especialmente en vista del hecho bien conocido de que los filamentos de poliacrilonitrilo, normalmente producidos, son atacados por otras determinadas so-

15.

luciones alcalinas tras una prolongada inmersión en las mismas, por ejemplo durante un día, en una solución acuosa de hidróxido sódico al 10 %, a 50°C.

20.

Los copolímeros preferidos de acrilonitrilo formadores de filamentos (en forma de una sal ácida inorgánica de los mismos, preferiblemente su sal ácida nítrica) que son tratados de acuerdo con la presente invención son los que contienen, en peso, una proporción elevada de acrilonitrilo y una proporción pequeña de una vinilpiridina combinada en la molécula polímera, y especialmente los que contienen, en peso, por lo menos un 80 %

25.

de acrilonitrilo y por lo menos un 2 % de una vinilpiridina (preferiblemente una metil vinilpiridina incluyendo la 2-metil-5-vinilpiridina). Una subclase preferida dentro de esta clase mas amplia es la constituida por

30.

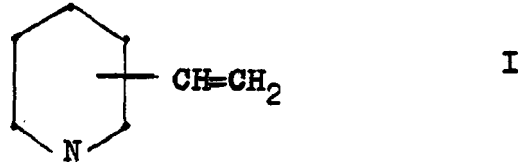


5. copolímeros formadores de filamentos (por ejemplo, en forma de una sal ácida nítrica de los mismos) de, en peso, el 80 al 96 % de acrilonitrilo, del 2 al 10 % de una vinilpiridina (y que preferiblemente incluya a la 2-metil-5-vinilpiridina) y del 2 al 10 % de un tercer material diferente monoetilénicamente insaturado, por ejemplo ésteres vinilos incluyendo el formiato, acetato, propionato, los diversos ésteres acrílicos, incluyendo los acrilatos y metacrilatos alquílicos inferiores, tales como los acrilatos y metacrilatos metílicos, etílicos y propílicos; las diversas acrilamidas, incluyendo a la propia acrilamida y a la metacrilamida; los diversos ácidos acrílicos, incluyendo al propio ácido acrílico y al ácido metacrílico; metacrilonitrilo y otros acrilonitrilos sustituidos comopolimerizables; alcoholes insaturados, incluyendo el alcohol alilo; hidrocarburos aromáticos vinil-sustituídos, por ejemplo estireno, los diversos metilestirenos anularmente sustituidos, tolueno isopropenílico; y otros, incluyendo los indicados a modo de ejemplo, en la patente estadounidense nº 2558730 de Cresswell, de fecha 3 de julio de 1951, (columna 3, líneas 31-55), y en la patente estadounidense nº 2736722 de Price, de fecha 28 de febrero de 1956 (columna 4, líneas 66 a línea 27 de la columna 5). El "tercer material diferente monoetilénicamente insaturado" anteriormente mencionado incluye dentro de su significado a una serie de tales materiales.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

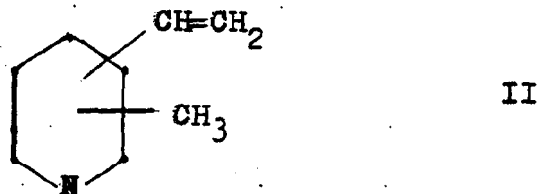
30. Las vinilpiridinas que pueden emplearse en la producción de copolímeros con acrilonitrilo y tratarse como aquí se describe, son las vinilpiridinas represen-



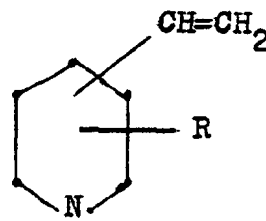
tadas por la fórmula:



y que incluyen a la 2-vinilpiridina, 3-vinilpiridina y 4-vinilpiridina; vinilpiridinas metílicas representadas por la fórmula:



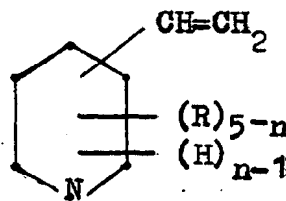
5. y que incluyen a la 2-metil-3-vinilpiridina; 3-vinil-4-metilpiridina; 3-vinil-5-metilpiridina; 2-vinil-3-metilpiridina; 2-vinil-4-metilpiridina; 2-vinil-5-metilpiridina; 2-vinil-6-metilpiridina; 2-metil-4-vinilpiridina y 3-metil-4-vinilpiridina. Las vinilpiridinas abarcadas por la fórmula II constituyen un subgrupo preferido dentro de una clase mas amplia de vinilpiridinas que son ventajosamente empleadas en la producción de copolímeros tratados de acuerdo con la presente invención y que pueden representarse por la fórmula:
- 10.



30:

III

5. y en la que R representa un radical alquílico inferior y mas particularmente un radical metilo, etilo, propilo (incluyendo n-propilo e isopropilo) o butilo (incluyendo n-butilo, isobutilo, butilo secundario y butilo terciario). Otros ejemplos incluyen a la 2-vinil-4,6-dimetilpiridina, las 2-vinilquinolinas y 4-vinilquinolinas; 2-vinil-4,6-dietilpiridina y otras abarcadas por la fórmula:



IV

10. en la que R representa un radical alquilo inferior, ejemplos de los cuales han sido indicados anteriormente, y n representa un número de 1 a 5 inclusive.

15. En los copolímeros mencionados en los ejemplos específicos que se indican mas adelante, se puede emplear una cantidad equivalente de cualquiera de las vinilpiridinas, de las que se acaban de citar numerosos ejemplos, en lugar de la específica vinilpiridina mencionada en el



ejemplo individual, y luego formar soluciones hilables a partir de las cuales se producen poliacrilonitrilo filamentosos.

5. La sal ácida inorgánica formadora de filamentos del polímero de acrilonitrilo que contiene también una vinilpiridina combinada en la molécula polímera, se prepara por métodos conocidos, por ejemplo como se describen en la patente estadounidense nº 2.640.090 de Rothrock, de fecha 26 de mayo de 1953 ó por los métodos descritos en la patente canadiense nº 577.442 de Price y Thomas y en la patente canadiense nº 577.451 de Thomas y Guth, cada una de ellas de fecha 9 de junio de 1959.
10. Ordinariamente, el peso molecular (peso molecular medio) del copolímero de acrilonitrilo-vinilpiridina es del orden de 30.000 a 200.000 aproximadamente, mas particularmente de 40.000 a 100.000 aproximadamente, y mas particularmente aún de 60.000 a 80.000 aproximadamente, calculado por una medición de viscosidad del citado copolímero en dimetil formamida empleando la ecuación de
15. Staudinger (referencia: patente estadounidense nº 2404713, de Houtz, de fecha 23 de julio de 1946). Los copolímeros de acrilonitrilo-vinilpiridina que producen una solución de una viscosidad específica a 40°C del orden de 2 a 10 cuando se disuelve un gramo del copolímero en 100 ml de
20. tiocianato sódico acuoso al 60 %, tienen un peso molecular medio que permite el uso del copolímero como material formador de filamentos y tales copolímeros (en forma de sus sales nítricas o de otros ácidos inorgánicos) pueden tratarse, por consiguiente, de acuerdo con la presente
25. invención.
- 30.



- Aunque sin limitarse a ellas, las soluciones hiables que se producen con los copolímeros de acrilonitrilo-vinilpiridina que han sido tratados por el método de nuestra invención, son preferiblemente las producidas por disolución del copolímero en un disolvente que comprende una solución acuosa concentrada de una sal soluble en agua que produce iones elevadamente hidratados en una solución acuosa. Pueden emplearse soluciones acuosas saturadas o casi saturadas de tales sales en algunos casos. Ejemplos mas específicos de tales sales inorgánicas solubles en agua son el cloruro de cinc, cloruro de calcio, bromuro de litio, bromuro de cadmio, yoduro de cadmio, tiocianato de sodio, tiocianato de cinc, perclorato de aluminio, perclorato de calcio, nitrato de calcio, nitrato de cinc, etc. La sal preferida es un tiocianato alcalino, específicamente el tiocianato sódico. Otros ejemplos de adecuados disolventes son las soluciones acuosas concentradas de tiocianato de guanidina y los tiocianatos de guanidina di-(alquilinferior)-sustituídos simétricos y asimétricos.

En la práctica de la presente invención pueden emplearse varias clases de aparatos y modificaciones del concepto inventivo. La figura 1 del adjunto dibujo ilustra esquemáticamente un procedimiento y un aparato adecuados que pueden emplearse.

Con referencia al dibujo, se carga una suspensión de agua y una acrilonitrilo-vinilpiridina de la clase con que se relaciona esta invención, a través del conducto 10, en un adecuado dispositivo lavador 12, tal como por ejemplo un filtro al vacío giratorio. La suspen-



5. sión acuosa es de consistencia bombeable y contiene, por ejemplo, del 15 al 35 % aproximadamente en peso de sólidos polímeros. Antes de su descarga en el dispositivo lavador, los monómeros volátiles no reaccionados han sido separados de la masa de polimerización que contiene al copolímero, por medios adecuados. El polímero es lavado en el filtro con agua, por ejemplo a una temperatura de 10 a 80°C aproximadamente, preferiblemente de 45 a 75°C y específicamente de 60°C, a fin de proporcionar una máxima eficiencia en esta operación de purificación. El agua de lavado es llevada a través del conducto 14 y el lavado sirve para separar sales inorgánicas y piridínicas libres o sin combinar, ácidos libres, residuos de catalizador y otros contaminadores solubles en agua. Cuando esta operación se efectúa bajo unas condiciones óptimas, tendrá por resultado la separación del polímero de todos los aniones sin combinar, específicamente el NO_3^- , así como de fracciones de bajo peso molecular de polímero que contengan proporciones relativamente grandes de vinilpiridina combinada. Los lavados se indican por las líneas 15.
- 10.
- 15.
- 20.

25. El polímero lavado se descarga del dispositivo lavador 12 en forma de desmenuzado de polímero que contiene, por ejemplo, del 55 al 65 % en peso aproximadamente de agua y cierta cantidad (que depende de la composición del polímero) de ácido inorgánico, que está ligado, como sal, al polímero. El desmenuzado húmedo cae, como se indica por la línea 16, en un repulpador 18 donde se añade una solución acuosa de hidróxido amónico a un ritmo (ajustado cuando sea necesario) requerido para formar y mante-
- 30.



ner una suspensión que tenga un pH del orden anteriormente descrito, y especialmente de 5,0 a 7,5. El contenido en sólidos polímeros de la suspensión formada en el repulpador puede ser tan bajo como del 15 ó del 15 % en peso de aquel, por ejemplo; mientras que el porcentaje superior solo es limitado por su capacidad de bombeo, siendo bombeables algunas suspensiones cuando contienen hasta un 35 % aproximadamente en peso de la misma, por ejemplo, de polímero de acrilonitrilo-vinilpiridina. Todos los porcentajes mencionados son en seco salvo indicación en contrario. Son utilizables unas concentraciones de polímero en la suspensión inferiores al 10 % de la misma, pero no tienen ninguna finalidad útil respecto a las concentraciones superiores y aumentan el volumen de suspensión a manipular. Se han obtenido buenos resultados cuando la concentración de sólidos polímeros en la suspensión es del 20 al 21 % en peso de la misma.

En el funcionamiento del repulpador 18 se conduce agua a través del conducto 14 al mezclador 20. A este mezclador se bombea también una solución acuosa de hidróxido amónico (por ejemplo en forma de solución acuosa al 2 %) desde el tanque 22. Esta solución de hidróxido amónico se bombea por medio de la bomba 24 a través del conducto 26 al mezclador 20. Las cantidades de agua e hidróxido amónico acuoso se proporcionan en el mezclador 20 de manera que la suspensión tenga el deseado pH dentro del orden de 5,0 a 7,5. Desde el mezclador 20, la solución acuosa diluida de hidróxido amónico fluye a través del conducto 28 al repulpador 18, que está provisto de un agitador adecuado.



1943

En la puesta en marcha de la unidad, se inicia el funcionamiento del agitador del repulpador y también de la bomba 30. Luego se recircula continuamente el contenido del repulpador a través del conducto 32 (y si fue necesario o deseable, a través del molino 34 también) y de nuevo al repulpador 18, girándose la válvula 36 de manera que pueda efectuarse tal recirculación.

5.

Cuando el repulpador está casi lleno, una porción de su contenido, por ejemplo la mitad, se transfiere al tanque de permanencia 38 girando adecuadamente la válvula 36 u otra válvula o válvulas que puedan emplearse/para conseguir el mismo resultado. Cada uno de los tanques 38,

10.

40 y 42 está provisto de agitadores y de adecuados medios calentadores, por ejemplo serpentines o camisas a través de los cuales puede pasarse agua caliente, vapor de agua u otro fluido calentador para calentar el contenido a la temperatura deseada. Se disponen también medios adecuados de control de la temperatura. La suspensión amoniacada se deja acumular primeramente en el tanque 38, del que rebo-

15.

sa, como se indica, en el tanque 40, y desde este último al tanque 42. El ritmo de descarga de la suspensión del tanque 42 se ajusta de manera que el tiempo de permanencia de la suspensión amoniacada en los tanques de permanencia sea de una adecuada duración, por ejemplo de media a 7 u 8 horas aproximadamente. Se han obtenido buenos resultados permitiendo un tiempo de permanencia total de 2,5 a 3 horas.

20.

25.

Desde el tanque 42, la suspensión amoniacada pasa a través del conducto 44 a una adecuada unidad filtrante 46, que preferiblemente está diseñada de manera que per-

30.



mita el lavado del polímero sobre el filtro. Un ejemplo de aparato adecuado para este fin es un filtro giratorio al vacío. Si se desea o requiere, el polímero se lava sobre este filtro con agua llevada a través del conducto 14, para separar sales amónicas y cualquier exceso de hidróxido amónico. El procedimiento es igual al descrito anteriormente con referencia al lavado del polímero en el dispositivo 12. Los lavados del dispositivo 46 son indicados por las líneas 48. Desde el dispositivo de lavado 46 cae el desmenuzado de polímero, como se indica por la línea 50, sobre la cinta transportadora 52, de la que se descarga para su empleo en la producción de una solución hilable.

En lugar de los filtros giratorios al vacío anteriormente mencionados como formas adecuadas que puede presentar los dispositivos 12 y 46, podemos usar (en lugar de uno de ellos o de ambos) unidades centrifugadoras capaces de aislar el polímero, lavar con agua el polímero aislado y descargar el polímero lavado como desmenuzado que contenga aproximadamente del 35 al 50 % en peso de agua.

A fin de que los expertos en el arte puedan comprender mejor el modo de poner en práctica la presente invención, se ofrecen los siguientes ejemplos a título ilustrativo y no limitativo. Todas las partes y porcentajes son en peso.

EJEMPLO I

Se produce un terpolímero a partir de una mezcla monómera de un 7,5 % de acetato de vinilo, 7,5 % de 2-metil-5-vinilpiridina y 85 % de acrilonitrilo, polimeri-



- zando en un medio acuoso con un sistema catalizador de oxidación-reducción constituido por ácido clórico y ácido sulfuroso y en presencia de una pequeña cantidad de ácido nítrico. El terpolímero resultante, después de separar los monómeros no reaccionados y de lavarlo con agua a 60°C, contiene, en estado combinado, aproximadamente un 86,0 % de acrilonitrilo, 6,3 % de 2-metil-5-vinilpiridina, 5,4 % de acetato de vinilo y 1,8 % de ión nitrato(calculado como NO₃Na) que resiste el lavado con agua. El polímero lavado presenta la forma de un desmenuzado de polímero húmedo que contiene aproximadamente del 35 al 40 % de agua.
- 5.
- 10.

- El anterior terpolímero se emplea en una serie de lavados de polímero para estudiar el efecto de la base usada, la cantidad de base usada, la temperatura y el tiempo de completamiento de separación de nitrato del polímero. Se mezclan 200 g de polímero, que contienen 1,8 g (0,021 equivalente) de nitrato (como NO₃Na) por 100 g de polímero, y 800 g de agua desionizada, en un matraz de 2 litros de capacidad y de 3 cuellos, equipado con una bureta graduada, agitador, termómetro y condensador. El matraz se coloca en un baño a temperatura constante y se deja permanecer a la temperatura deseada con agitación durante media hora antes de la adición de la base. Se añade la cantidad deseada de base desde la bureta. Se considera que empieza el tiempo de permanencia en el momento de la adición de la base a la suspensión. Cuando se desean mediciones del pH, un matraz equipado con 2 sondas laterales permite la introducción de los requeridos electrodos. Al final del tiempo deseado,
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



se recoge la totalidad o una porción del polímero mediante filtración en un embudo Büchner y luego se lava con 8 cm³ de agua desionizada por gramo de polímero.

5. Se añaden cantidades variadas de NaOH y se retiran muestras a intervalos de tiempo variados a 30^o C, a fin de determinar el nivel de nitrato en el polímero. Los resultados se indican en la tabla I.

T A B L A I

Miliequivalentes de NaOH/100 g de polímero	Concentración de nitrato (como NO ₃ Na) a intervalos de tiempo variados.					
	Tiempos en minutos					
	1	5	10	20	40	60
(A) 17	1,24	1,14	1,24	1,05	1,01	0,92
(B) 22	1,24	1,12	1,01	1,01	0,98	0,90

10. Como el polímero contiene un 1,8 % (21 miliequivalentes) de nitrato (como NO₃Na) el ejemplo A se realiza con unas cantidades de NaOH inferiores a la estequiometría y el ejemplo B con unas cantidades superiores a la estequiometría. Sin embargo, hay poca diferencia en la eficiencia con que se retira el nitrato. Al cabo de una hora ha sido retirado aproximadamente un 50 % del nitrato.
- 15.

El efecto de la temperatura sobre la retirada o separación de iones nitratos con NaOH se estudia a un pH de 8,0 y 9,0 y a 40 y 50^o C. No se examinan unos valores superiores de temperatura y pH debido al excesivo

326196



amarilleamiento del polímero. Los datos se indican en la tabla II.

T A B L A II

pH mantenido	Miliequiva- lentes de NaOH requie- ridos por 100 g de polímero	Tempe- ratura °C	Tiempo de resi- dencia (minu- tos)	Porcentaje de nitrato (como NO ₃ Na).
8,0	14,0	40	60	0,95
8,0	16,7	50	60	0,76
9,0	15,3	40	60	0,94
99,0	17,0	50	60	0,66

5. Comparando los datos de las tablas I y II, se observará que la eficiencia del NaOH es ayudada muy poco por el incremento de la temperatura del tratamiento. Como se necesitan unas cantidades de NaOH equivalentes a la estequiométrica para mantener un pH tan elevado como de 9,0, es evidente que el NaOH es muy ineficiente en su reacción con aniones nitratos.

10. Cuando se emplean cantidades inferiores a la estequiométrica de NH₄OH a 30°C, los resultados son similares a los observados con el NaOH. Los datos se indican en la tabla III.



T A B L A III

Miliequivalentes de NH ₄ OH por 100 g de polímero.	Concentración de nitrato (como NO ₃ Na) a intervalos de tiempo variados.					
	Tiempo en minutos					
	1	5	10	20	40	60
18,1	1,10	1,07	0,94	1,03	1,03	0,92

Sin embargo, la eficiencia del NH₄OH es grandemente mejorada mediante el uso de temperaturas superiores, como se muestra en la tabla IV.

T A B L A IV

pH mantenido	Miliequivalentes de NH ₄ OH requeridos por 100 g de polímero	Temperatura °C	Tiempo de residencia (minutos)	% de nitrato (como NO ₃ Na)
8,0	36,0	40	60	0,29
8,0	40,5	50	60	0,21
9,0	71,0	40	60	0,24
9,0	88,5	50	60	0,18
7,0	27,5	40	60	0,40
7,0	30,0	50	60	0,29



5. Comparando los datos de las tables II y IV, se observará que la eficiencia del NH_4OH es grandemente ayudada por el incremento de la temperatura del tratamiento. La separación de nitrato se incrementa, consumiéndose así amoníaco y causándose un incremento en el número de miliequivalentes requeridos para mantener un pH determinado. Es también probable que la pérdida de amoníaco a temperatura y pH elevados tenga por resultado unas mayores necesidades de amoníaco.
10. La mayor demanda de base para mantener un pH determinado cuando se emplea NH_4OH a $40-50^\circ\text{C}$ con relación a cuando se emplea NaOH , y la mayor eficiencia del NH_4OH en la separación de aniones (nitratos), puede apreciarse comparando las tablas II y IV.
15. EJEMPLO 2
- Se trata continuamente polímero preparado de la manera descrita en el ejemplo 1 usando el equipo descrito en la adjunta figura 1. El ejemplo A se trata con agua a 60°C en el dispositivo de lavado, por ejemplo un filtro giratorio al vacío 12, antes del tratamiento con amoníaco a 55°C y a un pH de 6,8 durante 3 horas en los tanques 38, 40 y 42. El polímero se recoge en un adecuado dispositivo de lavado 46, por ejemplo una centrifugadora, y se lava con agua a 30°C . El ejemplo B se trata con agua a 30°C en el filtro antes de tratarlo con amoníaco a 30°C y a un pH de 10,0 durante 9 horas. El polímero se recoge de igual manera que en el ejemplo A. El ejemplo C se trata con agua a 60°C en el filtro antes de tratarse con amoníaco a 30°C y a un pH de 10,0 durante 9 horas. Este polímero se recoge también de igual manera
- 20.
- 25.
- 30.



que en el ejemplo A. Los datos se indican en la tabla V.

T A B L A V

Ejemplo	Temperatura de lavado en el filtro °C	Condiciones de tratamiento con amoníaco			pH de la suspensión posible en límera	% de polímero soluble en acetona	% de nitrato como NO ₃ Na	Solución polímera, color APHA	Amarillez de la fibra
		pH	Temperatura °C	Tiempo de residencia					
A	60	6,8	55	3	7,6	0,88	0,19	85	0,126
B	30	10,0	30	9	8,1	1,61	0,40	105	0,173
C	60	10,0	30	9	8,0	0,90	0,42	100	0,180

Nota 1.- El color del polímero se determina midiendo el valor del color APHA de una solución de 5,0 g de polímero en 100 cc de dimetilformamida. El APHA es un patrón reconocido para comparar líquidos de color amarillo.

Nota 2.- La amarillez de las fibras se obtiene a partir de los siguientes cálculos: La diferencia entre el porcentaje de reflectancia a una longitud de onda de 650 milimicras y a 430 milimicras se divide por el porcentaje de reflectancia a 550 milimicras. El cociente de este valor y 1,57 es igual a la amarillez de las fibras.

La cantidad de amoníaco que permanece sobre el desmenuzado de polímero se indica preparando una mezcla de una parte de polímero en 4 partes de agua a 60°C. Después de un minuto de agitación, se determina el pH de esta mezcla. Un pH elevado indica que permanece mucho amoníaco adsorbido sobre el desmenuzado de polímero. Un pH bajo es un resultado de aniones ácidos no retirados previamente.



Un polímero esencialmente neutro debe tener por resultado un pH próximo a 7,0.

- Los polímeros descritos en los ejemplos son convertidos en fibras siguiendo el procedimiento general descrito, por ejemplo, en las patentes estadounidenses números 2.558.730; 2.558.731 y 2.558.733. Se extrusiona una solución hilable formada por 100 partes de polímero, 45 partes de tiocianato sódico y 45 partes de agua, a una temperatura de 95°C, a través de una hilera de 45 orificios a un ritmo tal que se extrusione 0,584 g de polímero por minuto. El ritmo máximo con que puede recogerse la fibra gelificada sin causar una rotura, se considera como la "tracción máxima". Bajo condiciones normales, la fibra en estado gelificado se recoge a razón de 10 m por minuto, se libera de disolvente por lavado y se estira durante su paso a través del baño de agua caliente pasándola alrededor de un rodillo que tiene una velocidad periférica de 82,3 m por minuto. La fibra estirada es luego secada y calentada en estado relajado como se describe en las patentes antes mencionadas, después de lo cual se enrolla sobre una bobina a razón de 70 m por minuto. El denier final de la fibra es de 1,67 por filamento.
- Una pequeña fracción de cada uno de los polímeros anteriormente descritos resulta ser soluble en acetona. Cuando el polímero se convierte en fibra como anteriormente se describe, se observa que la presencia de esta fracción soluble en acetona hace que el baño coagulante espume. Por consiguiente, la reducción del porcentaje de polímero soluble en acetona es importante si se desea hilar fibra continuamente sin interferencia de la espuma.



5. Mediante una comparación de los ejemplos A y C en la tabla V, puede verse que el uso de unas condiciones de temperatura elevada y pH bajo para el tratamiento de polímero con amoníaco tiene por resultado no solo unos niveles inferiores de nitrato residual en un tiempo mas corto, sino además un polímero de color perfeccionado. La amarillez de la fibra final se reduce mediante el uso de las condiciones señaladas en el ejemplo A.

10. Los valores de pH de la suspensión de polímero del ejemplo A, indican que la cantidad de amoníaco que permanece es inferior a la de los ejemplos B y C. Como los valores de nitrato de los ejemplos B y C son superiores al del ejemplo A y la presencia de nitrato tendería a disminuir el pH, la diferencia en la cantidad de amoníaco adsorbida es probablemente mayor aún que la indicada por los valores de pH en la tabla V.

15. El polímero B contiene una mayor fracción soluble en acetona que los de A o C. El lavado del polímero con agua a 60°C en lugar de a 30°C antes del tratamiento con amoníaco tiende a reducir la cantidad de polímero que puede disolverse en acetona. Cuando se hila en forma de fibra el polímero B tiende a crear mas espuma en el baño coagulante que cualquiera de los polímeros A ó C.

20. Cuando se realiza el tratamiento bajo las condiciones del ejemplo A, se observa que la cantidad de amoníaco empleada por cada 45 kilos de polímero tratado es aproximadamente la décima parte de la cantidad de amoníaco empleada en los ejemplos B y C.

EJEMPLO 3

25. En la tabla VI se muestra el efecto de la temperatura

30.

5. tura del lavado con agua antes del lavado con amoníaco. Cada muestra se trata con amoníaco a 30°C y a un pH de 10 después de haber sido lavada con agua desionizada a 30 ó 60°C. El tiempo del tratamiento con amoníaco varía entre 1 y 9 horas.

T A B L A VI

Ejemplo	Temperatura del lavado inicial °C.	Tiempo de tratamiento con amoníaco (horas).	Porcentaje de polímero soluble en acetona.
A	30	1	1,13
B	30	4	1,11
C	30	9	1,00
D	60	1	0,53
E	60	4	0,46
F	60	9	0,70

10. Por los datos de la tabla VI, puede verse que el uso de agua a 60°C antes del tratamiento con amoníaco reduce el % de polímero que es soluble en acetona a un promedio del 0,56 % y cuando el polímero se lava con agua a 30°C, el porcentaje de polímero que es soluble en acetona es aproximadamente del 1,08 %.

EJEMPLO 4

15. El polímero preparado como se muestra en el ejemplo 1 es lavado con agua a 60°C en un filtro de tipo gíatorio. Este polímero en forma de sal es luego tratado



con amoníaco en las variadas condiciones señaladas en la tabla VII y luego se lava con agua a 60°C después de recogerse el polímero en una centrifugadora. Los datos se indican en la tabla VII.

T A B L A VII

Ejemplo	Condiciones del tratamiento con amoníaco.			Volumen de amoníaco concentrado requerido por 100 g de polímero en forma de sal, cm ³	pH de la solución polímera final.	APHA de la solución.	% de nitrato como NO ₃ Na
	pH	Temp.	Tiempo en minutos.				
A	10,2	30	60	15	8,6	95	0,33
B	7,0	60	60	3,2	7,8	80	0,06
C	6,5	60	60	2,2	7,7	70	0,11
D	6,0	60	60	2,1	7,6	65	0,19
E	5,5	60	60	2,0	6,1	65	0,32
F	5,0	60	60	1,9	4,2	70	0,37

5. Por los datos de la tabla VII se observará que, cuando el tratamiento con amoníaco se efectúa a 60°C, la separación de aniones nitratos es casi tan eficiente a un pH de 5,0 como cuando el tratamiento se efectúa a un pH de 10,2 y a 30°C. En este último caso, permanece tanto amoníaco adsorbido sobre el desmenuzado de polímero que el pH de la suspensión es de 8,6 a pesar del elevado nivel de nitrato que permanece. Los valores de pH



de las suspensiones observados para los ejemplos E y F son muy bajos, puesto que el contenido en nitrato es relativamente elevado y permanece adsorbido muy poco amoníaco sobre el polímero. El uso de unas condiciones de pH bajo y elevada temperatura consume aproximadamente una séptima parte de amoníaco respecto al consumido con el uso de un pH de 10,2 a 30°C durante el tratamiento con amoníaco.

EJEMPLO 5

10. Se prepara polímero usando las técnicas señaladas en el ejemplo 1, pero variando la composición de alimentación monómera. En cada caso, se emplea por lo menos un 80 % de acrilonitrilo en la alimentación. Se usa un monómero básico diferente, 2-vinil-piridina ó 4-vinil-piridina, para sustituir a la 2-metil-5-vinilpiridina. Se usa acrilato de metilo o metacrilato de metilo para sustituir al acetato de vinilo. En cada ejemplo, el polímero en forma de sal se lava con 8 partes de agua desionizada a 60°C por cada parte de polímero, antes del tratamiento con amoníaco. La mitad del polímero se trata con amoníaco a un pH de 10 y a 30°C durante media hora y otra mitad a un pH de 6,5 y a 55°C durante media hora. Cada polímero es luego lavado con 8 partes de agua a 60°C por cada parte de polímero. Los datos se indican en la tabla VIII.

15.

20.

25.

30 ABR

T A B L A VIII

Ejemplo	Composición de la alimentación monómera [⊕]	% de nitrato como NO ₃ Na	
		Tratado a un pH de 10 y a 30°C	Tratado a un pH de 6,5 y a 55°C.
A	85% AN-7,5% MA-7,5% MVP	0,37	0,17
B	90% AN-5% VA-5% 4-VP...	0,26	0,11
C	90% AN-5% MA-5% 4-VP...	0,29	0,10
D	85% AN-10% VA-5% 2-VP...	0,24	0,16
E	85% AN-10% MA-5% 2-VP...	0,31	0,18
F	90% AN-5% MMA-5% MVP...	0,25	0,13

⊕ 4-VP es 4-vinilpiridina; 2-VP es 2-vinilpiridina; MVP es 2-metil-5-vinilpiridina; MA es acrilato de metilo; MMA es metacrilato de metilo; AN es acrilonitrilo; VA es acetato de vinilo.

5.

EJEMPLO 6

Los efectos de las condiciones del lavado con amoníaco (pH, tiempo y temperatura) sobre el contenido en nitrato residual y amarillez de las fibras, se estudian por medio de un conjunto de experimentos factorialmente elaborados. Cada polímero se lava con agua desionizada a 60°C antes y después del tratamiento con amoníaco. Las condiciones de pH, temperatura y tiempo, del tratamiento se indican en la tabla IX junto con el porcentaje de nitrato (como NO₃Na) y los resultados sobre amarillez de las fibras.

10.
15.



T A B L A IX

Ejemplo	Condiciones del tratamiento con amoníaco.			% de nitrato como NO ₃ Na	Amarillez de las fibras
	pH	Temp. °C	Tiempo (horas)		
A	6,0	60	1 1/3	0,18	0,146
B	5,7	55	2	0,26	0,119
C	6,5	46,8	2	0,28	0,128
D	6,5	55	2	0,17	0,125
E	7,0	60	3	0,05	0,155
F	6,0	50	1 1/3	0,32	0,118
G	6,5	55	2	0,13	0,135
H	6,5	55	2	0,16	0,121
I	6,0	60	2	0,14	0,141
J	6,5	55	3,9	0,13	0,132
K	6,5	55	1	0,18	0,131
L	6,5	55	2	0,16	0,120
M	7,0	60	1 1/2	0,15	0,139
N	7,0	50	3	0,13	0,129
O	6,5	55	2	0,16	0,123
P	7,3	55	2	0,05	0,147
Q	6,0	50	3	0,27	0,111
R	6,5	63,2	2	0,06	0,164
S	7,0	50	1 1/3	0,16	0,148
T	6,5	55	2	0,14	0,123

Las respuestas sobre concentración de nitrato y amarillez de las fibras se ajustan a las siguientes ecuaciones:

$$(1) \quad \% \text{ de nitrato} \\ = 0,1524 - 0,0572X_1 - 0,0226X_2 - 0,0540X_3 \\ + 0,0039X_1^2 + 0,0039X_2^2 + 0,0096X_3^2 \\ - 0,0050X_1X_2 + 0,0225X_1X_3 - 0,0075X_2X_3$$

5. (2) Amarillez de las fibras

$$= 0,1262 + 0,0076X_1 + 0,0100X_3 \\ + 0,0025X_1^2 + 0,0074X_3^2 - 0,0051X_1X_3$$

donde

$$X_1 = 2(\text{pH} - 6,5); \quad X_2 = \frac{\log \text{ tiempo} - 0,30103}{0,175} \quad \text{y}$$

$$X_3 = \frac{\text{temperatura} - 55}{5}$$

10. Por la ecuación 2 puede verse que bajo las condiciones usadas en este estudio, el color de la fibra es independiente del espacio de tiempo del tratamiento con amoníaco. Todos los valores sobre amarillez de las fibras obtenidos son superiores a los obtenidos del polímero que había sido tratado con amoníaco a un pH de 10 y a 30°C (ejemplos 2-B y 2-C).

15. La amarillez de las fibras aumenta al incrementarse el pH y la temperatura del tratamiento con amoníaco. Los niveles de nitrato residual disminuyen al aumentarse la temperatura de tratamiento, el pH y el tiempo. Como



- los factores que conducen a unos niveles inferiores de nitrato residual causan una incrementada amarillez de las fibras, las condiciones de operación han de seleccionarse cuidadosamente. Las anteriores ecuaciones 1 y 2 se muestran en forma de gráfico en la adjunta figura 2. Las condiciones de operación óptimas para obtener un deseado nivel de nitrato con una mínima degradación de color pueden seleccionarse con referencia a los gráficos de la figura 2.
- 5.
10. , Los expertos en el arte comprenderán, naturalmente, que nuestra invención no se limita al tratamiento de los particulares copolímeros de monómeros que comprenden acrilonitrilo y una vinilpiridina (o acrilonitrilo, una vinilpiridina y un tercer material diferente, monoetilénicamente insaturado) mostrados a título ilustrativo en los anteriores ejemplos. Así, en lugar de las vinilpiridinas particulares empleadas en el ejemplo individual, se puede usar cualquier otra vinilpiridina tal como las mencionadas en esta descripción a efectos ilustrativos
- 15.
20. antes de los ejemplos; y mas particularmente vinilpiridinas del tipo abarcado por las fórmulas I, II, III y IV. Asimismo, en lugar del tercer material diferente monoetilénicamente insaturado, usado en el ejemplo individual, se puede emplear cualquier otro material o materiales,
25. tales como por ejemplo uno, dos, tres o cualquier número deseado de cualquiera de los indicados a efectos ilustrativos en la porción de esta descripción anterior a los ejemplos.
30. Se comprenderá igualmente que, en lugar de las particulares condiciones de temperatura y pH especifica-

3.0 ABR 1956



5. das en los ejemplos individuales, pueden utilizarse otras condiciones de temperatura y pH dentro de los valores indicados en la amplia descripción de la invención. Sin embargo, se obtienen unos resultados óptimos dentro de los valores mas limitados de temperatura y pH especificados.

N O T A

10. 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, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE POLIMEROS DE ACRILONITRILO"; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1a.- "Procedimiento para la producción de polímeros de acrilonitrilo", formadores de filamentos constituido en peso, por una proporción elevada de acrilonitrilo y una proporción pequeña de vinilpiridina combinadas en la molécula polímera, caracterizado porque se ponen en contacto, entre 40 y 80°C, una sal ácida inorgánica sin disolver del citado polímero lavada previamente con
20. agua a una temperatura de 10 a 80°C aproximadamente, con un agente de tratamiento líquido mantenido a un pH comprendido entre 5,0 y 7,5, mediante la adición de solución amónical acuosa y en la que sea insoluble el citado polímero, reduciéndose así sustancialmente la cantidad
25. de ácido inorgánico presente como sal en el citado polí-
- 30.

32619630



mero.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente de tratamiento líquido tiene un pH comprendido entre 6,0 y 7,0 aproximadamente.

5. 3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la vinilpiridina combinada en la molécula polímera es una metil vinilpiridina.

10. 4^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente de tratamiento líquido es una solución acuosa de amoníaco, lavándose, finalmente, la sal ácida inorgánica no disuelta de dicho polímero con agua aproximadamente neutra.

15. 5^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero de acrilonitrilo es un copolímero formador de filamentos de, en peso, un 80 % a un 96 %, por lo menos de acrilonitrilo y un 2 % a un 10 % por lo menos de una metil vinilpiridina, incluyendo la 2-metil-5-vinilpiridina y de un 2 % a un 10 % de un tercer material diferente monoetilénicamente insaturado.

20. 6^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la suspensión formada está a una temperatura de 45 a 75 °C aproximadamente y tiene un pH comprendido entre 6,0 y 7,0 aproximadamente.

25. 7^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tercer material monoetilénicamente insaturado es el acetato de vinilo.

30. 8^a.- "Procedimiento para la producción de polímeros de acrilonitrilo", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los ad-

- 39 -

326196

30 ABR 1966



juntos dibujos.

Esta Memoria consta de 39 hojas escritas a máquina por una sola cara.

30 ABR. 1966

Madrid

AMERICAN CYANAMID COMPANY

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmado: F. Hernández Rula

5:

326196

ESCALA VARIABLE



326196

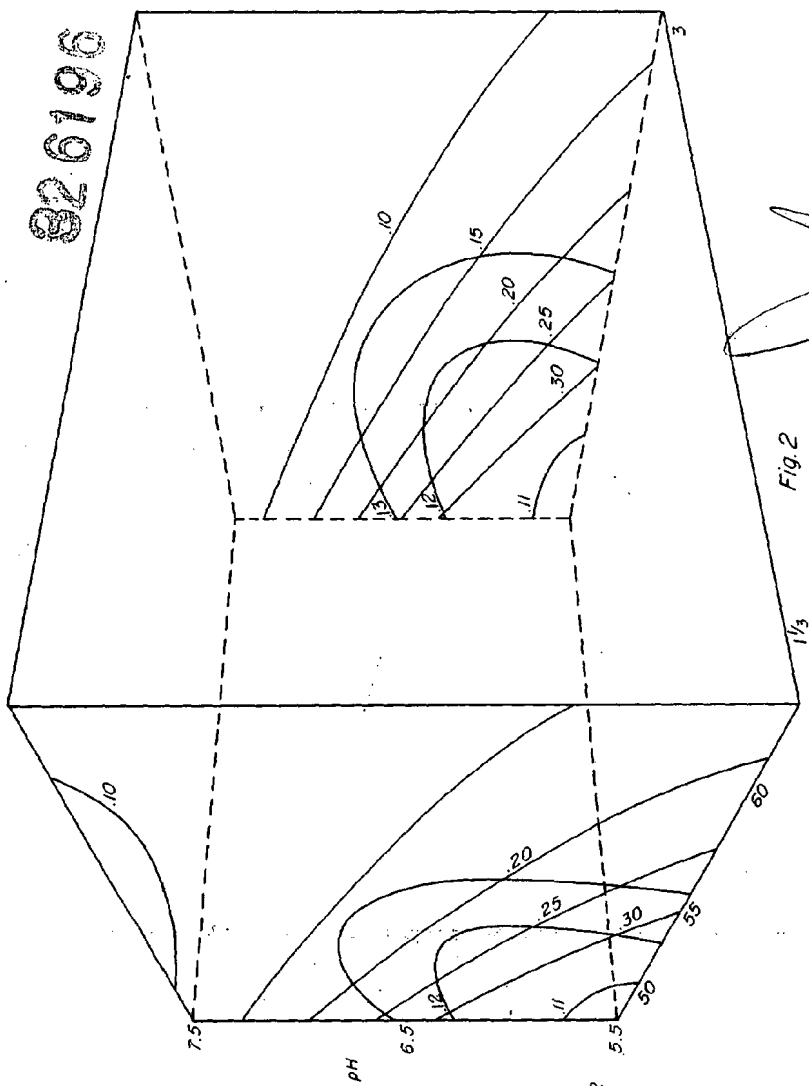


Fig. 2

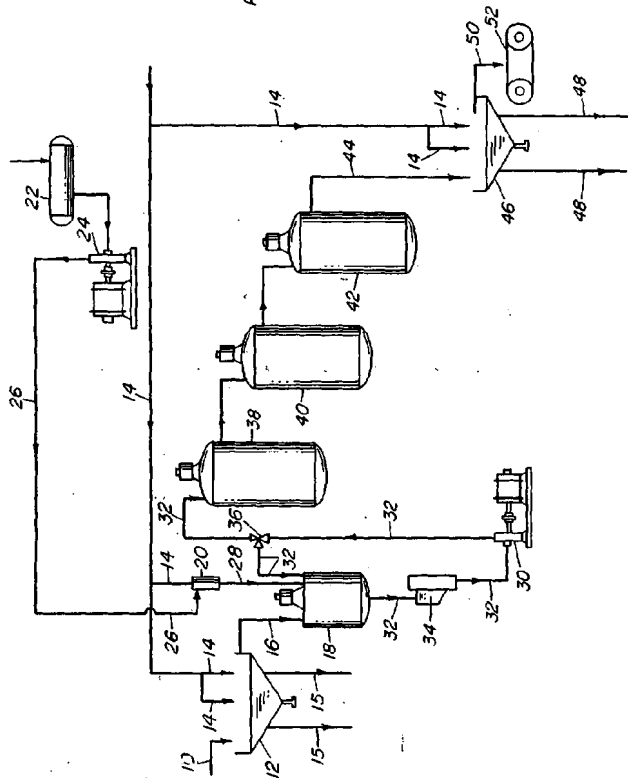
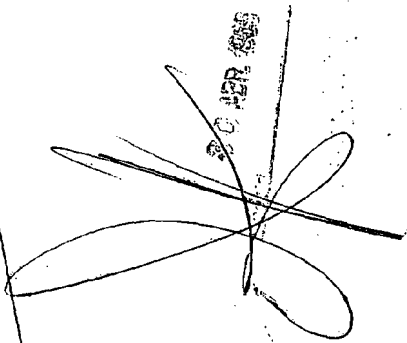


Fig. 1