

329007

PATENTE DE INVENCION

Your Case No. 21.481.



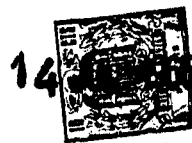
Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para producir copolímeros de acrilonitrilo"

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

La presente invención se relaciona
con una reacción de copolimerización entre acrilonitri-
lo y N-metilolacrilamida capaz de desarrollar ligadu-
ras cruzadas, como así también una reacción de poli-
5. merización de componentes múltiples entre dichos momo-



meros y uno o más compuestos monoetilénicamente no saturados copolimerizables con dichos monómeros, en presencia de un sistema catalizador redox que contiene un compuesto sulfoxilado reductor soluble en agua como uno de sus componentes. La presente invención se relaciona también con los polímeros resultantes de esta reacción capaces de desarrollar ligaduras cruzadas y que tienen ligaduras cruzadas, así como con métodos para estabilizar dichos polímeros capaces de desarrollar ligaduras cruzadas.

La N-metilolacrilamida es un compuesto que contiene al mismo tiempo un grupo vinilo polimerizable y un grupo metilol condensable, aprovechando este grupo vinilo es posible copolimerizar dicho compuesto con otros monómeros de vinilo de manera de producir un copolímero o polímero de componentes múltiples. Por lo tanto, es posible hilar una fibra a partir de dicho copolímero o polímero de componentes múltiples y hacer que el grupo metilol condensable de la fibra resultante establezca ligaduras cruzadas de manera de proporcionar a la fibra un rizado permanente, resistencia al arrugamiento, excelente elasticidad y muchas otras propiedades valiosas. Es importante observar que, controlando el pH de la reacción de polimerización, no tiene lugar la reacción de formación de ligaduras cruzadas mencionada más arriba. Por lo tanto, el copolímero resultante puede ser controlado de tal manera que desarrolle ligaduras cruzadas después de completar la reacción de polimerización.

Es decir, aunque se puede subsiguiente-



- mente inducir la reacción deseada de formación de ligaduras cruzadas calentando la fibra hilada a partir de dicho copolímero, o tratándola con una solución ácida acuosa, se sabe que a $\text{pH} = 4$ o menos, la N-metilolacrilamida desarrolla fácilmente ligaduras cruzadas durante el curso de la reacción de polimerización de manera de formar un material virtualmente insoluble.
5. Es por esta razón que, cuando se copolimeriza el acrilonitrilo con N-metilolacrilamida, se controla el sistema de reacción a $\text{pH} = 7$ mediante un regulador ácido fosfórico de manera de inhibir la reacción formadora de ligaduras cruzadas y la gelificación resultante debido a la condensación del grupo metilol de la N-metilolacrilamida. Sin embargo cuando se usa en la reacción
10. de copolimerización un sistema catalizador redox que contiene un compuesto sulfoxilado reductor como una de sus componentes, es necesario mantener el sistema de reacción a $\text{pH} = 4$ o menos. Por consiguiente, si se copolimeriza acrilonitrilo con N-metilolacrilamida en presencia de un catalizador de esta clase, tendrá lugar una reacción formadora de ligaduras cruzadas durante el curso de la reacción de copolimerización de manera, que, según se mencionó más arriba, el copolímero resultante se volverá insoluble o muy escasamente soluble en los solventes de hilado.
15. 20. 25.

A fin de evitar este problema, se ha comprobado^o ahora que, bajo ciertas condiciones, se puede llevar a cabo la reacción deseada de polimerización a $\text{pH} = 4$ o menos en presencia de un sistema catalizador redox que contiene un compuesto sulfoxilado reductor

30.



- soluble en agua en un medio acuoso de manera de proporcionar un copolímero que todavía no tiene ligaduras cruzadas. Por consiguiente, la presente invención se relaciona con un procedimiento para producir copolímeros acrílicos, que comprende copolimerizar acrilonitrilo con N-metilolacrilamida o hacer que dichos dos monómeros se copolimericen con uno u otro compuesto monoetilénicamente no saturado copolimerizables con los mismos en presencia de un sistema catalizador redox que contiene un compuesto sulfoxilado reductor soluble en agua como uno de sus componentes, caracterizado por permitir que una o más sales inorgánicas solubles en agua estén presentes en cantidades de más de 1/3 mol en base a cada mol de la N-metilolacrilamida en el medio de polimerización con lo cual no se permite que tenga lugar la formación de ligaduras cruzadas durante el curso de dicha reacción de copolimerización, incluso a pH = 4 o menos.
- 5.
- 10.
- 15.

- Por consiguiente, la reacción de polimerización avanza sin incluir ninguna formación de ligaduras cruzadas cuando se lleva a cabo la polimerización a pH = 4 o menos en presencia de 1/3 o más de mol de dicha sal inorgánica soluble en agua por cada mol de N-metilolacrilamida. Se puede explicar este fenómeno suponiendo que, cuando se ioniza la N-metilolacrilamida, el ión de sal en el medio de polimerización rodea al ión del primero de manera que se reduce la actividad del ión de N-metilolacrilamida y, por consiguiente su reactividad.
- 20.
- 25.

30. Se puede elegir el compuesto sulfoxi-



lado reductor, al cual se utiliza de acuerdo con la presente invención, de la clase que consiste por ejemplo en sulfitos, bisulfitos, metasulfitos, hidrosulfitos y tiosulfatos. El sistema catalizador redox, que contiene uno de dichos agentes reductores como uno de sus componentes, puede contener, como componente opuesto, un miembro elegido de la clase que consiste por ejemplo en persulfato de amonio, persulfato de potasio, clorato de sodio, clorato de potasio, peróxido de hidrógeno, y no similar.

5. Para asegurar más de 1/3 de mol de la sal inorgánica soluble en agua (por cada mol de N-metilolacrilamida) estará presente en el medio de polimerización, se puede agregar dichos cloruros de metal solubles en agua, tales como cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de litio, cloruro de calcio, sulfatos solubles en agua tales como sulfato de sodio, sulfato de potasio, o nitratos solubles en agua tales como nitrato de sodio, nitrato de potasio, etc.,

10. o un componente reductor, en exceso de la cantidad que será consumida en la reducción-oxidación de un sistema catalizador redox que contiene el compuesto sulfoxilado reductor.

La presente invención es aplicable

25. a la copolimerización entre acrilonitrilo y N-metilolacrilamida, como así también la polimerización de componentes múltiples entre dichos compuestos y uno o más compuestos monoetilénicamente no saturados copolimerizables con los mismos. Estos compuestos monoetilénicamente no saturados, incluyen, por ejemplo, ésteres

30.



acrílicos, por ejemplo acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, formiato de vinilo, acetato de vinilo alilsulfonato o metalilsulfonato de sodio.

5. El copolímero resultante de acrilonitrilo con N-metilolacrilamida, como así también el polímero de componentes múltiples de aquellos monómeros mencionados más arriba con uno o más compuestos monoetilénicamente no saturados, como los que son obtenibles en la manera descrita, aunque es un polímero útil no resulta suficientemente satisfactorio para fines prácticos en lo que se refiere a su estabilidad contra temperaturas elevadas. Por ejemplo, cuando se deshidrata por filtración un lodo de copolímero formador de ligaduras cruzadas de esta clase y se le seca de manera de obtener un tope, de hilado, sufre una formación de ligaduras cruzadas hasta el punto de que ya no es soluble en solventes tales como dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo y solución acuosa concentrada de rodanato de sodio. Por consiguiente, mientras todavía no tenga ligaduras cruzadas, este copolímero acrílico capaz de formar ligaduras cruzadas permanece estable solamente cuando se le almacena bajo condiciones húmedas. Sin embargo, el copolímero sufre fácilmente una reacción formadora de ligaduras cruzadas en cuanto se le deshidrata y se le seca.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

30. Se ha comprobado ahora, en otra forma de poner en práctica la presente invención, que para impedir que el copolímero acrílico desarrolle ligaduras, mientras se le está secando, es necesario con-



5. vertir el grupo sulfónico $-SO_3$ del copolímero, derivado a partir del compuesto sulfoxilado reductor, desde la forma $-H$ a la forma $-SO_3M$ (M representa un miembro de la clase que consiste en metales alcalinos y alcalinotérreos, por ejemplo Na, K, Ca, y Ba).

10. Por consiguiente la presente invención se relaciona con un método para estabilizar un copolímero acrílico, capaz de producir ligaduras cruzadas, obtenido por copolimerización en presencia de un sistema de catalizador redox que contiene un compuesto sulfoxilado reductor soluble en agua como una de sus componentes, que comprende ajustar el lodo de copolímero resultante a un valor de pH comprendido entre 4,5 y 6,0, de manera de convertir el grupo sulfónico terminal del copolímero desde la forma $-H$ a la forma de sal y, por consiguiente, inhibir la formación de posibles ligaduras cruzadas por deshidratación y secado.

20. La razón por la cual se ajusta el lodo de copolímero a la gama de pH = 4,5 a 6, es que, si el pH es menor que la gama mencionada más arriba, la reacción formadora de ligaduras cruzadas no quedará suficientemente inhibida, mientras que si excede la gama de Ph mencionada más arriba, se verá adversamente afectada la blancura del copolímero.

30. Cuando se trata con una sal de metal alcalino al lodo de copolímero de acrilonitrilo capaz de desarrollar ligaduras cruzadas, se convierte el grupo sulfónico terminal del copolímero desde la forma $-H$ a la forma de sal y se neutraliza también la



5. pequeña cantidad de ácido libre contenido en el copolímero. El copolímero de acrilonitrilo, capaz de desarrollar ligaduras cruzadas, tratado de la manera descrita más arriba, no sufre una reacción productora de ligaduras cruzadas durante la subsiguiente etapa de secado, de manera que se la puede disolver completamente en solventes tales como dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo y solución acuosa concentrada de rodanato de sodio, proporcionando una solución transparente libre de insolubles.
- 10.

Se describirá ahora en detalle la presente invención mediante los siguientes ejemplos, en los cuales todos los porcentos y partes son por peso.

15.

EJEMPLO I

- En un recipiente de polimerización se carga 6,04 partes de acrilonitrilo, 0,67 partes de N-metilolacrilamida y 93,08 partes de agua pura y se ajusta la mezcla a pH = 2,2 mediante ácido nítrico.
20. Se lleva a cabo la reacción de polimerización a una temperatura de 45°C. Como catalizador de polimerización redox, se usa clorato de sodio y sulfito de sodio en una relación molar 1:3, representando la cantidad total de clorato de sodio 0,5% de la cantidad total de los monómeros. Bajo estas condiciones, tiene lugar una reacción productora de ligaduras cruzadas durante el curso de polimerización, y el copolímero resultante es insoluble en soluciones acuosas concentradas de rodanato de sodio.
- 25.

30.

Después de los precedentes procedimien-



tos, se agrega cada una de las sales inorgánicas solubles en agua, enumeradas en la Tabla I, en cantidades tales que la cantidad total de sales inorgánicas en el sistema de polimerización es 1/3 mol por cada mol de N-metilolacrilamida que está presente en el sistema. En estos casos, se obtiene lodos de copolímero satisfactorios que no gelifican. Por consiguiente, los copolímeros resultantes son solubles en soluciones acuosas concentradas de rodanato de sodio.

10.

TABLA I

	<u>Sal inorgánica agregada</u>	<u>Peso molecular del copolímero</u>	<u>N-metilolacrilamida en el polímero</u>	<u>Solubilidad en solución acuosa concentrada de rodanato Na.</u>
	Testigo	Inmedible	9,9%	Insoluble
15.	NaCl	72600	10,4	Soluble
	KCl	68800	10,3	"
	LiCl	69800	10,1	"
	NaNO ₃	79300	10,0	"
	KNO ₃	65000	9,6	"
20.	K ₂ SO ₄	72500	11,0	"
	Na ₄ SO ₄	70300	10,8	"

25.

Se determina el peso molecular de cada polímero mediante la ecuación de Staudinger a partir de su solución en dimetilformamida. Sin embargo, el copolímero que ha sufrido la formación de ligaduras cruzadas mediante el curso de la copolimerización es insoluble en dimetilformamida y por consiguiente no se pudo medir su peso molecular. Puesto que las concentraciones de N-metilolacrilamida en aquellos copolímeros es más o menos idéntica, se

30.



supone que la formación de ligaduras cruzadas es responsable de que el copolímero sea insoluble en estos solventes.

5. Se determina las concentraciones de N-metilolacrilamida en los copolímeros, aprovechando las absorvencias relativas de infrarrojos de grupos NH y CN.

EJEMPLO II

10. Es un recipiente de polimerización se carga continuamente 23,49 partes de acrilonitrilo, 2,49 partes de acrilato de metilo, 0,196 partes de metilsulfonato de sodio, 1,82 partes de N-metilolacrilamida y 71 partes de agua pura, y se ajusta los contenidos a pH = 2,8 con ácido nítrico. En esta manera, se lleva a cabo la reacción de copolimerización a una temperatura de 45°C. El sistema catalizador redox consiste en clorato de sodio y sulfito de sodio, a los cuales se usa en relaciones molares variables.

15. En lo que se refiere a la cantidad del sistema catalizador, está dispuesto de manera que se agrega 0,275% de clorato de sodio en base a la cantidad total de los monómeros. Por consiguiente, cuando se usa 3 moles de sulfito de sodio por cada mol de clorato de sodio, la sal inorgánica total está presente en una cantidad de 0,159 mol por cada mol de N-metilolacrilamida y el copolímero desarrolla ligaduras cruzadas durante el curso de copolimerización, y por lo tanto resulta insoluble en soluciones acuosas concentradas, de rodanato de sodio. Contrariamente a esto, cuando la relación molar entre clorato de
- 20.
- 25.
- 30.



sodio y sulfito de sodio es 1:7,3 ó más, y la sal inorgánica total está presente en una cantidad de 0,33 mol por cada mol de N-metilolacrilamida, el copolímero resultante es invariablemente soluble en soluciones acuosas concentradas de rodanato de sodio.

5.

Se puede determinar la producción de ligaduras cruzadas mediante la solubilidad del copolímero en un solvente; los copolímeros que son insolubles en soluciones acuosas concentradas de rodanato de sodio son también insolubles en dimetilformamida y, por consiguiente, no se puede medir sus pesos moleculares.

10.

TABLA II

Sistema catalizador: clorato de sodio / sulfito de sodio (relación molar)	Sal inor. total (clorato de sodio más sulfito de sodio)/N-metilolacrilamida (relación molar)	Peso molecular del copolímero	Concentración de N-metilolacrilamida en el copolímero, %	Solubilidad del copolímero en solución acuosa concentrada de rodanato de sodio
1/3	0,159	Inmedible	9,9	Insoluble
1/7,3	0,330	75.000	10,5	soluble
1/8	0,358	76.300	9,6	"
1/20	0,834	77.000	11,4	"

25.

Se determina las cantidades de N-metilolacrilamida en los copolímeros, en base a las absorbencias relativas de infrarrojos de los grupos NH y CN. En estas mediciones, resulta sin embargo imposible obtener resultados separados para la N-metilolacrilamida provistas de ligaduras cruzadas y la N-metilolacrilamida desprovista de ligaduras cruzadas, midiéndose simplemente la cantidad total de N-metilo-

30.



lacrilamida. Se comprueba que la composición inicial de la carga está exactamente reflejada en el copolímero final.

EJEMPLO III

5. En un recipiente de polimerización se carga continuamente 28,01 partes de una mezcla monomérica que consiste en 90,4% de acrilonitrilo y 9,6% de acrilato de metilo, 1,33 partes de N-metilolacrilamida, 0,21 partes de metililsulfonato y 69,3 partes de agua pura, y se ajusta los contenidos a pH = 2,7 mediante ácido nítrico. En esta manera, se lleva a cabo la reacción de copolimerización a una temperatura de 45°C. Como catalizador de polimerización, se emplea un sistema de catalizador redox compuesto de clorato de sodio y sulfito de sodio (relación molar 1/8), representando la cantidad de clorato de sodio el 0,275% con relación al monómero total.

10. El mismo copolímero que el descrito más arriba, pero que sin embargo no ha sido tratado con hidróxido de sodio, sufre fácilmente una reacción formadora de ligaduras cruzadas al secarlo y por consiguiente se vuelve insoluble en solución acuosa concentrada de rodanato de sodio. Contrariamente a esto, el copolímero tratado con hidróxido de sodio se disuelve por completo en solución acuosa concentrada de rodanato de sodio de manera de proporcionar una solución transparente. Los valores de acidez de los copolímeros son pH = 5,2 para el copolímero no tratado y pH = 6,7 para el copolímero tratado con hidróxido de sodio.

15.
20.
25.
30.

EJEMPLO IV



- En un recipiente de polimerización se carga continuamente 25,0 partes de acrilonitrilo, 1,3 partes de N-metilolacrilamida y 72,0 partes de agua pura, y se ajusta los contenidos a pH = 2,7 mediante ácido nítrico. En esta manera, se lleva a cabo la reacción de copolimerización a una temperatura de 45°C. Como catalizador de polimerización, se emplea un iniciador redox que consiste en clorato de sodio y sulfito de sodio. La relación molar es 1 mol de clorato de sodio por cada 3 moles de sulfito de sodio, siendo la cantidad de clorato de sodio 0,275% con relación a la cantidad total de los monómeros. La sal inorgánica soluble en agua, utilizada en este ejemplo, es cloruro de sodio que se agrega en cantidades tales que la sal inorgánica total en el sistema de polimerización es 1/3 mol o más por cada mol de N-metilolacrilamida.
- 5.
- 10.
- 15.

- Se ajusta el lodo de copolímero resultante a pH = 6 mediante solución acuosa al 2% de hidróxido de potasio. Mientras el copolímero no tratado sufre fácilmente una reacción productora de ligaduras cruzadas al secarlo, y por consiguiente se hace insoluble en dimetilformamida, el mismo copolímero que el precedente, pero que ha sido tratado preliminarmente en la manera descrita más arriba, alcanza a disolverse por completo en dimetilformamida, proporcionando una solución transparente.
- 20.
- 25.

- En resumen, la patente de Invención que se solicita, recaerá sobre las siguientes:
- 30.

N O T A



5 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 modifica-
ciones de detalle en cuanto no alteren su principio
fundamental. También se hace constar que el invento
corresponde a una solicitud de patente presentada en
Japón, con fechas: 14 de julio de 1965, n.º. SHO
40.42496 y 14 de julio de 1965, n.º. SHO 40.42497,
10 acogándose 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, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR COPOLI-
15 MEROS DE ACRILONITRILLO"; caracterizándose por lo si-
guiente:

 1ª.- Procedimiento para producir copolí-
meros de acrilonitrilo capaces de formar ligaduras
cruzadas, caracterizado porque se efectúa una copo-
limerización de acrilonitrilo con N-metiloacrilamida
20 ó una multipolimerización de los monómeros mencionados
más arriba con uno ó más compuestos monoetilenicamente
insaturados, mediante el uso de un sistema cataliza-
dor redox que contiene un compuesto sulfoxilado re-
ductor como uno de sus componentes, en presencia de una
25 sal inorgánica soluble en agua cuya cantidad es de
1 a 3 moles ó más por cada mol de la N-metilolacri-
lamida a un pH de 4 ó menos.

 2ª.- Procedimiento según la reivindicación
30 1, caracterizado porque se estabiliza un lodo, del
copolímero resultante, contra la formación de li-



gaduras cruzadas, debido a calor, ajustando el pH del lodo a un valor comprendido entre 4,5 y 6,0 mediante una sal de metal alcalino antes de secar dicho lodo.

5. 3.- "PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR COPOLIMEROS DE ACRILONITRILO", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

10.

Madrid, **14 JUL. 1968**
AMERICAN CYANAMID COMPANY,


J. GOMEZ ACEBO Y MODEJ
p. Firmador: F. Hernández Rola