



PATENTE DE INVENCION

Le A 9742-Sp.

333182

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SOLUCIONES HILABLES DE POLIACRILONITRILLO".

*Solicitante:* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

-----

5. El objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de soluciones hilables de polimerizados y polimerizados mixtos del acrilonitrilo, polimerizándose el acrilonitrilo solo o junto con otros compuestos copolimerizables insaturados



5. en disolventes orgánicos con ayuda de un catalizador que contiene ácidos sulfínico y que también es activo a temperaturas bajas (15 - 35°C). Las soluciones de polímero, que se han formado después de tiempos de reacción relativamente cortos, se pueden hilar o bien directamente después de terminada la polimerización o después de haberse retirado los restos monómeros no reaccionados, a hilos o fibras con excelentes propiedades textiles.
10. Ya se conocen numerosos procedimientos para la obtención de soluciones hilables de polímeros de acrilonitrilo y polímeros mixtos mediante la polimerización en disolventes orgánicos. Estos procedimientos tienen un número de ventajas sobre los procedimientos en gran escala hasta ahora usuales, en los cuales la polimerización se efectúa en un medio acuoso y los polimerizados se aíslan, se seca, se desmenuzan y nuevamente se han de disolver si se quieren obtener soluciones hilables. Estas ventajas del proceso de polimerización de solución, sin embargo, solo se puede emplear en los casos cuando las soluciones de hilado formadas o bien los hilos hilados de ellas cumplan determinadas exigencias con respecto a su calidad; las soluciones deben tener ante todo las elevadas viscosidades o bien concentraciones de polímero necesarias para el hilado, mientras que el peso molecular de los polimerizados se debe encontrar en la zona que es adecuada para la fabricación del hilo. Para una buena calidad es además necesario que las soluciones para el hilado sean claras en color, mejor aún incoloras o solo muy ligeramente colo-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- readas, que estén libres de sustancias sólidas sin disolver o partículas de gel y que sean estables contra decoloración y gelatinización. La exigencia de pesos moleculares relativamente altos, cosa esencial para los fines de la fibra, implica largos tiempos de reacción en los disolventes orgánicos con elevada capacidad de transferencia de cadena, especialmente en el caso de dimetilformamida.
- 5.
10. Es sabido que los polímeros de acrilonitrilo se decoloran muy fácilmente, especialmente en solución. La decoloración es originada por reacciones de auto-oxidación y por reactivos nucleofílicos que se pueden formar por descomposición térmica o hidrolítica del disolvente o del catalizador o demás aditivos. Estas
15. reacciones se presentan sin embargo por regla general a velocidad considerable a partir de 40 - 50°C. En los casos en los que la polimerización implica tiempos de reacción largos, pero, ante todo, altas temperaturas de reacción, se forman inevitablemente productos decolorados o bien de peor calidad para la práctica. Por lo tanto es una exigencia importante, con relación al catalizador, el hecho de que éste, también a temperaturas bajas, en pequeñas cantidades permita elevadas velocidades de polimerización, es decir, grandes rendimientos
20. en tiempos de reacción lo más breves posible. Además es necesario que sean totalmente solubles en el agente de reacción y que también se mantengan disueltos durante el transcurso de la polimerización, pues los restos de catalizador sin disolver o las sales precipitadas o bien
25. los productos de descomposición, aumentan la tendencia
- 30.



9 NOV

hacia la gelatinación y dificultan la ulterior elaboración.

- En los procedimientos hasta ahora conocidos no se podían cumplir ni mucho menos todas estas exigencias simultanea y completamente. Como catalizadores para la realización de la polimerización de solución del acrilonitrilo en disolventes orgánicos se han propuesto trifluoruro de boro, compuestos azoicos, peróxidos inorgánicos y orgánicos o bien sal sódica del ácido toluenosulfínico. Se ha demostrado aquí que o bien no eran suficientemente elevados los rendimientos en polímero y los pesos moleculares alcanzados (trifluoruro de boro) o bien se precisaban de elevadas temperaturas de reacción o bien largos tiempos de reacción (compuestos azoicos y peróxidos solos), para poder lograr productos técnicamente aprovechables. Las elevadas temperaturas de reacción produjeron en los peróxidos, especialmente en solución de dimetilformamida, con gran facilidad decoloramientos indeseados en las soluciones. Al emplear catalizadores azoicos se ha de excluir totalmente el oxígeno de la atmósfera debido a su efecto inhibitor, y por la misma razón tampoco se pueden emplear directamente los monómeros que contienen estabilizadores de la polimerización (inhibidores). Estos se deben retirar previamente - en la mayoría de los casos por destilación- con lo cual el proceso resulta mas complicado. Al emplear peróxidos inorgánicos o sales alcalinas de los ácidos sulfínicos se tiene la ulterior desventaja de la baja solubilidad de estos compuestos en el medio de reacción y el hecho de que durante la preparación y durante la mis-
5.  
10.  
15.  
20.  
25.  
30.



- ma reacción de polimerización se forman considerables precipitados de sal que o bien son imposibles de disolver o solo se pueden disolver a temperaturas muy elevadas. Por esta razón se reducen considerablemente las propiedades de hilado y las propiedades de almacenamiento de las soluciones de hilado. Como sistema de catalizador Redox se han propuesto peróxidos en solución de dimetil-sulfóxido con ácido formamidinsulfínico, pero también aquí, como en los catalizadores antes mencionados, no se pudieron lograr por debajo de 40 - 50°C velocidades de polimerización suficientemente elevadas para la práctica.
- 5.
- 10.

- Se ha descubierto ahora que la polimerización en solución de acrilonitrilo solo o en combinación con otros compuestos copolimerizables insaturados transcurre bien en forma reproducible, también en la zona de temperaturas bajas entre 15 y 35°C, con elevada velocidad, si como catalizador se emplean amidas orgánicas del ácido sulfínico en combinación con a) ácidos fuertes orgánicos y/o inorgánicos, o b) con agentes de oxidación, tales como peróxidos orgánicos, y preferentemente adicionalmente ácidos fuertes orgánicos y/o inorgánicos.
- 15.
- 20.

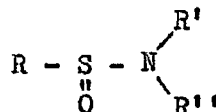
- Las soluciones hilables viscosas que se forman son incoloras y están muy debilmente coloreadas, son claras, libres de gel y estables a la decoloración y gelatinización.
- 25.

- El procedimiento según la presente invención para la preparación de soluciones hilables de poliacrilonitrilo y sus polimerizados mixtos con por
- 30.



5. lo menos 50% de acrilonitrilo mediante polimerización de acrilonitrilo o bien por si solo o junto con otros monómeros en un disolvente orgánicos con ayuda de catalizadores se caracteriza porque como catalizador se emplea una mezcla compuesta de una sulfínimida y de un ácido fuerte orgánico o inorgánico y/o un peróxido orgánico.

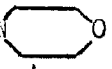



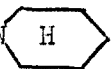
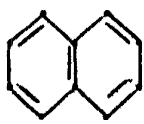
10. Las sulfínimidas que se pueden emplear como catalizador de polimerización se pueden representar mediante la siguiente fórmula general:



15. en la cual R significa un resto alifático o aromático, que aún puede contener ulteriores sustituyentes, tales como por ejemplo halógeno, alquilo, alcoxi, arilo, R' y R'' significan hidrógeno, restos de alquilo inferior o arilo, o ambos juntos con N un resto heterocíclico.

20. Debido a su fácil obtención, buena capacidad de almacenamiento y solubilidad en el agente de reacción, además también debido a su elevada actividad se emplean preferentemente las sulfínimidas aromáticas, tales como la bencenosulfínimida y bencenosulfínimida sustituida. Como ejemplo sean mencionadas las siguientes sulfínimidas:
- 25.



Bencenosulfínimida	: $C_6H_5-SO-NH_2$	P. f. 121°C
p-tolueno-sulfínimida	: $CH_3-C_6H_4-SO-NH_2$	120°C
p-clorobencenosulfínimida	: $Cl-C_6H_4-SO-NH_2$	127°C
N,N-dimetil-bencenosulfínimida	: $C_6H_5-SO-N(CH_3)_2$	(Aceite) P. e. 56°/553
N,N-dimetil-toluenosulfínimida	: $CH_3-C_6H_4-SO-N(CH_3)_2$	52-53°C
N,N-metil-fenil-bencenosulfínimida	: $C_6H_5-SO-N(CH_3)(C_6H_5)$	-
N,N-dietil-p-clorobencenosulfínimida	: $Cl-C_6H_4-SO-N(C_2H_5)_2$	-
bencenosulfínilo morfolina	: $C_6H_5-SO-N$ 	75°C
p-toluenosulfínilo morfolina	: $CH_3-C_6H_4-SO-N$ 	128°C
p-clorobencenosulfínilo morfolina	: $Cl-C_6H_4-SO-N$ 	137°C
bencenosulfínilo piperidina	: $C_6H_5-SO-N$ 	114-116°C
p-clorobencenosulfínilo piperidina	: $Cl-C_6H_4-SO-N$ 	137°C
N,N-dimetil-β-naftalinsulfínimida	:  $SO-N(CH_3)_2$	-
metanosulfínilo anilina	: $CH_3-SO-NH-C_6H_5$	86 - 88°C
metanosulfínilo p-toluidina	: $CH_3-SO-NH-C_6H_4-CH_3$	103°C



Los compuestos mencionados se pueden obtener según los métodos descritos en la literatura para las benceno- y toluenosulfínamidas (Braun u. Kaiser, B. 56, 553) o bien para la metanosulfínilo anilina y toluidina (J. org. Chem, 23, 1958, 805 - 807).

5.

Como agente de oxidación se emplean ventajosamente los hidroperóxidos orgánicos, tales como por ejemplo el terc.-butilhidroperóxido o el cumolhidroperóxido, los cetoperóxidos, tales como por ejemplo el ciclohexanonperóxido, el metiletil- ó metilisobutilcetonperóxido, los acilperóxidos, por ejemplo el lauroilperóxido, diacetilperóxido, benzoil- ó 2,4-dicloro-bencenoperóxido, además los perésteres, tales como por ejemplo el terc.butilperbenzoato, el terc.butildiperftalado, el terc.-butilperlaurinato, el terc.butilperacetato, el mono-terc.butilpermaleinato, el terc.butilperoctoato, el terc.butilperisobutirato o el terc.-butilperpivalato.

10.

15.

Como ácidos inorgánicos se pueden emplear el ácido clorhídrico, el ácido fosfórico, preferentemente el ácido sulfúrico, y como ácidos orgánicos los ácidos sulfónicos aromáticos, tales como por ejemplo el ácido benceno o toluenosulfónico, el ácido tetralinsulfónico, el ácido isopropil- ó diisopropilbencenosulfónico, además el ácido oxálico, y preferentemente las disulfonimidias aromáticos con la fórmula general  $R-SO_2-NH-SO_2-R'$ , tal como por ejemplo el benceno- o tolueno-disulfonimida. En dimetilformamida se pueden emplear tanto los ácidos orgánicos como también los inorgánicos, por el contrario en dimetilsulfóxido y dimetilacetamida se emplean con el sistema de catalizador peróxido/sulfi-

20.

25.

30.

9 NOV.



- 9 -

- namida preferentemente los ácidos orgánicos. En lugar de los ácidos mencionados se pueden emplear también compuestos copolimerizables insaturados que contienen radicales libres fuertemente ácidos, tales como por
5. ejemplo metacrilaminobenceno-benceno-disulfonimida. También se puede utilizar una combinación de los mencionados compuestos ácidos. Se puede lograr una aceleración de la polimerización al emplear los sistemas de catalizadores según la presente invención mediante la
10. adición de reducidas cantidades de aminas primarias o secundarias. Para evitar la decoloración de la soluciones de hilado a temperaturas más elevadas han demostrado ser especialmente favorables como aceleradores los ácidos aminosulfónicos tales como taurina, N-metil-
15. taurina, ácido sulfanílico, ácido N-metilsulfanílico, etc.

- La presencia en el medio de reacción de pequeñas cantidades de agua tienen para la polimerización un efecto favorable. La velocidad de reacción se
20. aumenta y con velocidades del mismo orden (en comparación con las mezclas libres de agua) se logra un aumento del peso molecular.

- La reacción de polimerización no es afectada por el oxígeno atmosférico disuelto en la mezcla de reacción; sin embargo es ventajoso, en los casos
25. en los que se emplea el sistema catalizador peróxido/sulfinamida/ácido, efectuar la polimerización en un recipiente de reacción hermético bajo ligera presión de gas protector (por ejemplo nitrógeno) para evitar la
30. entrada de ulteriores cantidades de oxígeno durante la



reacción. También se pueden emplear sin necesidad de purificarlos previamente, monómeros que contengan estabilizadores, tales como por ejemplo tiosemicarbazida, amoniaco, hidroquinona o sus derivados.

5. Como disolventes en los cuales se realiza la polimerización, se emplean preferentemente dimetilformamida, dimetilacetamida y dimetilsulfóxido. Pero también se pueden emplear otros disolventes orgánicos conocidos para los polimerizados y polimerizados mixtos de acrilonitrilo.

10. Preferentemente se efectua la polimerización de solución del acrilonitrilo en presencia de otros compuestos copolimerizables olefínicamente insaturados, tales como por ejemplo metacrilonitrilo, acril- ó bien metacrilato o -amidas, estírol y sus derivados, cloruro vinílico, cloruro vinilidénico, etc.

15. Polimerizando por ejemplo 1 -10 partes en peso, preferentemente 5-7 % de un éster acrílico o metacrílico, de un éster vinílico o de un derivado estirólico junto con acrilonitrilo aumenta considerablemente la solubilidad de los polímeros formados en el medio de reacción. De esta manera es posible preparar concentraciones iniciales más elevadas y lograr por lo tanto velocidades de reacción, pesos moleculares y concentraciones de polímero correspondientemente más elevadas. Adicionalmente muestran los hilos obtenidos de los copolímeros antes mencionados una mejor afinidad para los tintes. Para lograr una mayor afinidad a los tintes oscuros se pueden incluir en la reacción de polimerización ulteriores comonómeros con radicales

20.

25.

30.



ácidos o básicos, por ejemplo estireno ácido sulfónico, metacrilo-aminobenceno-benceno-disulfimida o bien vinilpiridina.

5. Si se desea la obtención de filamentos modacrílicos o fibras con propiedades específicas se emplean por regla general los comonomeros en grandes cantidades. Copolimerizando el acrilonitrilo por ejemplo con 20 hasta 50% en peso de cloruro vinilidénico se pueden obtener soluciones de hilado muy altamente concentradas y los hilos obtenidos de ellas tienen una inflamabilidad y combustibilidad fuertemente reducida.

10. Según el disolvente o bien el comonomero empleado y su proporción en el acrilonitrilo se puede variar ampliamente la proporción entre la cantidad de monómero y la cantidad de disolvente en la mezcla de reacción. Si el acrilonitrilo se polimeriza solo en dimetilformamida entonces es necesario mantener la concentración del monómero por debajo del 25% en peso si se quieren obtener soluciones claras no gelatinizadas. Si la polimerización del acrilonitrilo se efectúa junto con por ejemplo 5-8% en peso de acrilato de metilo, acetato de vinilo o estirolo, entonces se puede encontrar la concentración del monómero inicial en hasta 40% en peso, preferentemente entre 25 y 35% en peso, sin que se presenta una gelatinación o enturbiamiento de la solución durante o después de terminada la polimerización. En la copolimerización del acrilonitrilo con aproximadamente 25 hasta 45% de cloruro vinilidénico puede ascender la concentración del monómero en dimetilformamida ventajosamente a 30 hasta 60% en peso. Debido a las propiedades



- de solución peores se encuentran los límites de la concentración inicial del monómero en la dimetilacetamida y el dimetilsulfóxido aproximadamente en un 5-10% en peso mas bajo que en la dimetilformamida. La mezcla de reacción que se emplea para la polimerización contiene en el sistema de catalizador sulfínimida/ácido cada vez hasta un 3% en peso, preferentemente 0,2 hasta 1% en peso de los compuestos mencionados. La proporción molecular entre la sulfínimida y el ácido puede encontrarse ventajosamente entre 1:0,2 hasta 1:4. Al emplear el sistema de catalizador peróxido sulfínimida/ácido se emplean cada vez hasta 2% en peso, preferentemente 0,05 hasta 0,5% en peso de los componentes. La proporción molecular entre el peróxido y la sulfínimida puede encontrarse ventajosamente entre 1:0,2 y 1:8, el ácido deberá emplearse en un exceso 4 veces molar con relación a la sulfínimida.

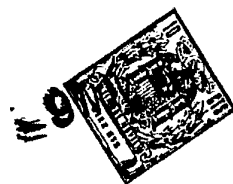
- Debido a la elevada actividad del sistema catalizador según la presente invención se puede seleccionar la temperatura de polimerización entre el amplio margen de 0 hasta 80°C. Preferentemente se inicia la polimerización en las proximidades de la correspondiente temperatura ambiente en la zona entre 15 hasta 35°C. Depende entonces de la intensidad de la refrigeración si, y hasta que grado, se aumenta la temperatura de reacción debido al calor de reacción exotérmico. En solución de dimetilformamida o dimetilacetamida se pueden lograr rendimientos del 50 hasta 80% en polímeros en 5 hasta 20 horas y en solución de dimetilsulfóxido en 3-10 horas, formándose polimerizados con pesos molecula-



- res adecuados para la fabricación de fibras con viscosidades relativas preferentes ( $\eta_{rel}$ ) de aproximadamente 1,75 hasta 2,0 medido en una solución hasta al 0,5 % de solución de dimetilformamida a 20°C (lo que corresponde a valores K según Fikentscher de aproximadamente 75 hasta 85). Después de alcanzarse la concentración de conversión o bien solución deseada se introduce y agita un inhibidor de polimerización conocido y/o un ácido fuerte en la solución. De esta manera se puede evitar que durante la ulterior elaboración de la solución se formen polimerizados de bajo grado de polimerización. A continuación se puede hilar la solución directamente o después de retirar los monómeros no reaccionados - por ejemplo en un evaporador de capa delgada bajo presión reducida - según los conocidos procesos de hilado en seco o en húmedo.
- 5.
- 10.
- 15.

- Las soluciones de hilado fabricadas según el procedimiento de la presente invención son incoloras o están solo ligeramente tenidas de amarillo, son claras y están libres de galetina, garantizándose así una ulterior elaboración fácil y sin problemas. Después de retirar los monómeros no reaccionados se pueden almacenar durante largo tiempo sin que varíe esencialmente la viscosidad de las soluciones. Los hilos hilados tienen un elevado grado de blancura, buena termoestabilidad y excelentes propiedades textiles.
- 20.
- 25.

- La mas importante ventaja del procedimiento consiste en que la polimerización se puede efectuar a elevada velocidad y a baja temperatura. Como resultado es posible obtener copolímeros de acrilonitri-
- 30.



- lo que son particularmente sensibles a la temperatura, por ejemplo copolímeros que contienen vinilo o cloruro vinilidénico, o copolímeros con comonomeros básicos de calidad considerablemente mejorada (grado de blancura, termoestabilidad, etc.). Además se ofrece la posibilidad de efectuar la polimerización a temperatura ambiente, con lo cual se simplifica considerablemente la forma de llevar la reacción, la técnica del procedimiento y el gasto en aparatos - especialmente en escala técnica, y con lo cual se abarata todo el procedimiento.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 1

- En 75 g de dimetilsulfóxido se disolvieron 23,5 g de acrilonitrilo, 1,5 g de acrilato de metilo, 0,35 g de bencenosulfínimida y 0,2 g de ácido sulfúrico concentrado. La mezcla de reacción se dejó reposar en un Erlenmayer, cubierto con un cristal de reloj, a temperatura ambiente (22 - 24°C). Después de un tiempo de reacción de 8 horas se formó una solución viscosa, clara, amarillo claro, con una concentración de polímero del 18,2% (corresponde al 73% de rendimiento). El polimerizado tenía una viscosidad relativa de 1,73 (Valor K=74,8).
- 15.
- 20.

EJEMPLO 2

- Los mismos componentes de reacción como en el ejemplo 1 se disolvieron en 75 g de dimetilacetamida y en igual forma se polimerizó a temperatura ambiente durante 20 horas. El rendimiento ascendió a 64,8% y el  $\eta_{rel}$  del polimerizado a 1,63 (valor K=70,2). La solución viscosa estaba debilmente teñida de amarillo.
- 25.
- 30.



EJEMPLO 3

5. Una mezcla de reacción - compuesta de 65 g de dimetilformamida, 32,8 g de acrilonitrilo, 2,2 g de acrilato de metilo, 1,0 g de metacoolaminobenceno-benceno-disulfimida y 0,4 g de benceno-sulfínimida - se polimerizó como descrito en el ejemplo 1 durante 20 horas. La solución claralimpia formada contenía 21,4% de polimerizado con una viscosidad relativa de 1,70.
10. Las películas preparadas de esta solución se podían teñir intensamente con colorantes básicos oscuros y durante un calentamiento de una hora a 160°C amarillearon solo muy ligeramente.

EJEMPLO 4

15. En esta serie de ensayos se empleó como recipiente de reacción un matraz de cuello largo de 100 ml con tapón esmerilado. Las mezclas de reacción contenían cada vez 75 g de dimetilsulfóxido, 23,5 g de acrilonitrilo, 1,5 g de acrilato de metilo, además monoterc.butilpermaleinato (solución al 50% en dimetilftalato), amida del ácido bencenosulfínico, un ácido orgánico y eventualmente agua. Los recipientes de reacción cerrados y llenados totalmente se colocaron en un baño María de 25°C. Después de un tiempo de reacción de 4 horas se precipitaron las soluciones viscosas formadas en una mezcla de agua/metanol. Los rendimientos, las viscosidades relativas de los polimerizados y el aspecto de las soluciones, así como las cantidades de catalizador, ácido y agua empleadas se han indicado en la siguiente tabla 1:
- 20.
- 25.



Tabla 1

Nº de ensayo	Peróxido g	Sulfínimida g	Nombre del ácido orgánico	Agua g	Rendimiento %	η <sub>rel</sub>	Aspecto de la solución
1.	0,28	0,195	Acido p-isopropil-bencenosulfónico	0,3	-	78,4	1,71 claro, ligeramente claro
2.	0,32	0,225	"	0,3	0,6	64,0	2,06 claro, incoloro
3.	0,28	0,195	Acido diisopropilbencenosulfónico	0,3	-	75,6	1,72 claro, amarillo, claro
4.	0,28	0,195	"	0,3	0,6	72,0	1,76 claro, casi incoloro
5.	0,30	0,21	Acido tetralin-sulfónico	0,3	-	69,4	1,73 <sup>ro</sup> claro, amarillo claro
6.	0,30	0,21	"	0,3	0,6	71,4	1,72 claro, casi incoloro
7.	0,38	0,265	Metaroilamino-benceno-benceno-diisulfínimida	0,6	-	67,6	1,87 <sup>ro</sup> claro, incoloro
8.	0,38	0,265	"	0,6	0,6	70,3	1,85 claro, incoloro



EJEMPLO 5

5. A 105°C se polimerizó la mezcla de monómeros en dimetilsulfóxido, como descrito en el ejemplo 4, con 0,42 g de mono-terc.butilpermaleinato (solución al 50%), 0,29 g de bencenosulfínimida y 0,5 g de metacroilaminobenceno-benceno-disulfimida durante 6 horas. El rendimiento ascendió al 71%, la viscosidad relativa a 2,12. La solución viscosa obtenida era totalmente incolora.

EJEMPLO 6

10. 65 g de dimetilformamida, 2,1 g de acrilato de metilo, 32,9 g de acrilonitrilo 0,42 g de mono-terc.butilpermaleinato (solución al 50%), se calentó durante 10 horas a 15°C como descrito en el ejemplo 4, durante 10 horas. Se formó una solución viscosa, incolora con una concentración de polímero del 25,5% (rendimiento 73%). La viscosidad relativa del polimerizado era de 1,82.

15.

EJEMPLO 7

20. Para demostrar la eficacia de los sistemas de catalizador con distintas sulfínimidas se realizaron las siguientes series de ensayos: La mezcla de reacción se componía en todos los casos de 65 g de dimetilformamida, 32,9 g de acrilonitrilo, 2,1 g de acrilato de metilo, 0,3 g de mono-terc.butilpermaleinato, (solución al 50%), 0,3 g de sulfínimida y 0,2 g de ácido sulfúrico concentrado. La reacción se efectuó a 35°C y duró 4 horas. La tabla 2, a continuación, contiene los resultados de los ensayos y los nombres de las distintas sulfínimidas empleadas:

25.



Tabla 2

Nº de ensayo	Sulfínimida	Rendimiento %	$\eta_{rel}$	Color de la solución
1.	Bencenosulfínimida	76,0	1,54	debil amarillo
2.	p-tolueno-bencenosulfínimida	60,3	1,72	incoloro
3.	p-clorobencenosulfínimida	63,0	1,68	incoloro
4.	N,N-dimetil-tolueno-sulfínimida	68,8	1,63	incoloro
5.	bencenosulfinil morfolina	66,3	1,65	incoloro
6.	p-toluenosulfinil morfolina	56,7	1,78	casi incoloro

EJEMPLO 8

25. En los ejemplos siguientes se emplearon ulteriores combinaciones de catalizador de distintos peróxidos y sulfínimidas. La mezcla de reacción, la cantidad de catalizador y de ácido, así como las condiciones de reacción eran las del ejemplo 7. Duración de la reacción 6 horas. Los resultados y las combinaciones de catalizador se han resumido en la tabla

30. 3:



Tabla 3

Nº de ensayo	Peróxido	Amida del ácido sulfínico	Rendimiento %	$\eta_{rel}$	Color de la solución
1.	Laurilperóxido	N,N-dimetilsulfínimida	63,3	1,91	Ligeramente amarillo
2.	"	bencenosulfinil morfolina	64,0	1,82	casi incoloro
3.	"	p-toluenosulfinil morfolina	61,2	1,87	casi incoloro
4.	Metiletilcetonperóxido (solución al 50%)	N,N-dimetiltoluenosulfinimida	59,6	1,90	débilmente amarillo
5.	"	bencenosulfinil morfolina	58,0	1,83	incoloro
6.	"	p-toluenosulfinil morfolina	55,7	1,79	incoloro

EJEMPLO 9

15. En un recipiente de reacción cerrado, resistente a la presión, de cristal se polimerizó bajo nitrógeno a 25°C la siguiente mezcla de reacción: 50 g de dimetilformamida, 30 g de acrilonitrilo, 20 g de cloruro vinilidénico, 0,35 g de mon-terc.butilpermaleinato (solución al 50%), 0,24 g de bencenosulfínimida,
20. 1,2 g de metacroilaminobenceno-benceno-disulfimida y 0,1 g de ácido sulfúrico concentrado. Después de 16 horas se formó una solución viscosa, casi incolora con 37% de concentración de polímero (rendimiento 74%). El polimerizado tenía una viscosidad relativa de 1,84,



un contenido en cloro del 28,3%, era de difícil combustión y las películas preparadas de ella se podían teñir bien con colorantes básicos.

EJEMPLO 10

5. Como en el ejemplo 9 se polimerizó una mezcla de reacción de 50 g de dimetilformamida, 32,5 g de acrilonitrilo, 17,5 g de cloruro vinilidénico, 0,33 g de mono-terc.butilpermaleinato, 0,23 g de bencenosulfínimida, 0,15 g de ácido sulfúrico concentrado, 10. 0,3 g de taurina y 0,6 g de agua. A 25°C, después de 16 horas, se formó una solución de polímero al 41,7% amarillo claro (rendimiento 83,4%,  $\eta_{rel}$ :2,11). La solución altamente concentrada tenía una excelente capacidad para su estirado a hilos. El polímero contenía 24,3% en peso 15. de cloro y una combustibilidad fuertemente reducida.

EJEMPLO 11

20. En un autoclave de V4A de agitación, de 25 l de capacidad, provisto de doble pared, equipado con una conexión para termómetro, vacío y nitrógeno se agitó durante 20 horas bajo una presión de nitrógeno protector de 0,5 atmósferas la mezcla de reacción de 25. 6,5 kg de dimetilformamida, 3,29 kg de acrilonitrilo, 210 g de acrilato metílico, 9,5 g de mono-terc.butilpermaleinato (= 19 g, solución al 50% en dimetilftalato), 16 g de bencenosulfinil morfolina y 15 g de ácido sul-



fúrico concentrado. La temperatura de la solución se mantuvo con ayuda de un automatismo de regulación entre 30 y 35°C. Se formó una solución clara, casi incolora y viscosa con un contenido en polímero del 25,6% (Rendimiento 73%) que después de agregar un inhibidor de polimerización se hiló según el conocido procedimiento de hilado en seco. El polimerizado tenía una viscosidad relativa de 1,87 (valor K= 81,3).

5.

EJEMPLO 12

10.

Como recipiente de reacción se empleó un autoclave de agitación de 200 l, equipado como en el ejemplo 11. Al envolvente de la caldera se había conectado solo una tubería de agua de refrigeración. La mezcla de reacción contenía 65 kg de dimetilformamida,

15.

32,7 kg de acrilonitrilo, 2,3 kg de acrilato de metilo, 800 g de metacrilaminobenceno-benceno-disulfimida, 290 g de mono-terc.butilpermaleinato al 50%, 200 g de bencenosulfínimida y 55 g de ácido sulfúrico concentrado. Después de llenar con los componentes

20.

(atmósfera de nitrógeno) comenzó la polimerización ya a temperatura ambiente. Cuando la temperatura por el calor de reacción exotérmico subió a 30°C se conectó la refrigeración. En el transcurso de la polimerización subió entonces la temperatura lentamente - a pesar de

25.

la intensa agitación - hasta 38°C. Después de 20 horas se paró la reacción mediante la adición de un inhibidor y la solución de polímero clara, incolora, al 27% (rendimiento 77%) se diluyó con dimetilformamida a un

30.

24%. A continuación se retiraron los restos de monómero no reaccionados mediante destilación de capa delgada a



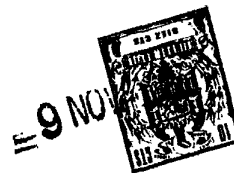
5. presión reducida. La solución tenía después de la destilación una concentración del 28,8% en peso y se podía hilar según el procedimiento de hilado en seco a hilos blancos, termoestables, con buenas propiedades textiles. Los hilos se podían teñir con colorantes antrazónicos básicos también en tonalidades oscuras. La viscosidad relativa del polimerizado era de 1,80.

EJEMPLO 13

10. En el mismo recipiente de reacción y en igual forma como descrito en el ejemplo 12 se polimerizaron 54 kg de dimetilformamida, 29,5 kg de acrilonitrilo, 16,5 kg de clouro vinilidénico, 230 g de permaleinato butílico (al 50%), 160 g de bencenosulfínimida, 200 g de toluenodisulfimida y 52 g de ácido sulfúrico concentrado. Después de un tiempo de reacción de 20 horas subió la temperatura de reacción a 37°C y se formó una solución viscosa, clara, casi incolora. La concentración de polímero era del 32,6%, el rendimiento del 70,8% y la viscosidad real del polimerizado de 1,76 (valor K 76). La solución se diluyó al 28%, se destiló y a continuación se hiló en una concentración del 37% según el proceso de hilado en seco. Una prueba de la solución destilada, altamente concentrada, se almacenó a temperatura ambiente durante 30 días.
15. Durante este tiempo no varió ésta su viscosidad.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 14

30. Como en el ejemplo 12 se polimerizó la siguiente mezcla: 52 kg de dimetilformamida, 28,8 kg de acrilonitrilo, 19,2 kg de cloruro vinilidénico, 1,4 kg de metacroilaminobenceno-benceno-disulfimida,



- 700 g de agua, 240 g de permaleinato butílico (al 50%) y 185 g de amida del ácido p-toluenosulfínico. La temperatura ascendió durante la polimerización a 42°C. Duración de la polimerización: 16 horas. Concentración de la solución: 36%; Rendimiento 73%; valor K 81,4%.
5. La solución clara, ligeramente amarilla se hiló directamente después de la interrupción (inhibidor) de la polimerización según el proceso de hilado en seco. Los hilos eran - en comparación con los hilos modacrílicos clorosos, que se obtuvieron según los métodos convencionales (polimerización acuosa) - sorprendentemente blancos y termoestables. Se pudieron teñir en tonalidades oscuras con colorantes básicos, tenían buenos valores textiles y una combustibilidad fuertemente reducida
10. (Contenido en cloro: 27,7% en peso).
- 15.

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
20. anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania, con fecha 10 de Noviembre de 1.965 n°
25. F 47.631 IVd/39c, acogiendo por lo 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 la
30. preparación de soluciones hilables de poliacrilonitrilo"



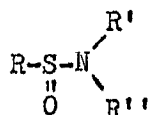
caracterizándose por lo siguiente:

- 5. 1ª.- Procedimiento para la preparación de soluciones hilables de poliacrilonitrilo y de sus copolimerizados con por lo menos 50% de partes de acrilonitrilo, caracterizado porque comprende la polimerización del acrilonitrilo sólo o junto con otros monómeros en un disolvente orgánico con ayuda de catalizadores, compuestos por una mezcla de un sulfínimida orgánica y de un ácido orgánico o inorgánico fuerte y/o
- 10. de un peróxido orgánico.
- 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización se efectúa a temperaturas de 15-35°C.
- 15. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como ácido inorgánico fuerte se emplea ácido sulfúrico.
- 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como ácido orgánico fuerte se emplea un ácido sulfónico aromático.
- 20. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como ácido orgánico fuerte se emplea una disulfonimida aromática.
- 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como ácido orgánico fuerte se emplea un compuesto copolimerizable, insaturado, con un radical fuertemente ácido.
- 25. 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como sulfínimida orgáni-

9 NOV



ca se emplean aquellas de fórmula general



en la cual R significa un resto alifático o aromático que puede contener aún ulteriores sustituyentes, tales como halógeno, alquilo, alcoxi, arilo, R' y R'' significan hidrógeno, un resto alquilo inferior o arilo, o ambos juntos con N un resto heterocíclico.

10.

8ª.- "Procedimiento para la preparación de soluciones hilables de poliacrilonitrilo", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

15.

Esta memoria consta de veinticinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

9 NOV. 1966

FARBENFABRIKEN BAYER AG

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI

p. p. Firmado: E. Hernández Ruiz