

342275

PATENTE DE INVENCION

Your Case No. 22.076

342275



Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION POR
FOTOSOLUCION DE ACRILONITRILLO"

....

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 un
procedimiento de producción de homopolímeros ó copo-
límeros de acrilonitrilo por medio de la técnica de
polimerización por fotosolución. Más particularmente,
5. la invención se relaciona con un procedimiento de pro

342275



ducción de un dope hilable capaz de producir filamentos sustancialmente incoloros, que comprende la fotopolimerización de acrilonitrilo o de una mezcla monómera de, predominantemente, acrilonitrilo y, en cantidades menores, uno o más monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables con acrilonitrilo en una solución acuosa de tiocianato.

Se ha publicado mucha literatura sobre la fotopolimerización de monómeros vinilos y sabemos también, por la patente británica nº 830.011, de Courtaulds, por ejemplo, que el monómeros de acrilonitrilo experimenta polimerización en una solución acuosa concentrada de tiocianato cuando se irradia con rayos ultravioletas o luz solar. La citada patente británica enseña que por medio de cualquier luz ultravioleta o luz solar, siempre que presente una longitud de onda de 300 milimicras, pueden polimerizarse el acrilonitrilo y otros monómeros en soluciones acuosas de tiocianato. Sin embargo, si se fotopolimeriza acrilonitrilo o una mezcla monómera de, predominantemente, acrilonitrilo y, en cantidades menores, uno o más monómeros etilénicamente insaturados, copolimerizables con acrilonitrilo, en una solución acuosa de tiocianato por medio de rayos luminosos del citado nivel de longitud de onda, se producirá una solución polímera o copolímera coloreada que no producirá en modo alguno fibras satisfactoriamente blancas. Por consiguiente, se ha considerado muy difícil, por lo menos desde un punto de vista industrial, fabricar una solución polímera o copolímera que produzca una fibra dotada de un grado satisfactorio de blancura por medio de la foto-

342275

24 JUN



polimerización.

5. Por estudios realizados para vencer la desventaja antes mencionada, hemos observado que cuando se fotopolimeriza acrilonitrilo o una mezcla monómera de, predominantemente, acrilonitrilo, y en cantidades menores, uno o más monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables con acrilonitrilo, en una solución acuosa de tiocianato, puede obtenerse una solución polímera o copolímera que ha sido decolorada en grado considerablemente menor, con elevados rendimientos, si el sistema es selectivamente irradiado con luz casi ultravioleta dentro de la gama de longitudes de onda de 340 a 500 milimicras. La presente invención se basa en estenuevo descubrimiento.

10. Por consiguiente, la invención está basada en el conocimiento, que representa una radial desviación respecto a las creencias convencionales, de que ni los rayos ultravioletas inferiores a 340 milimicras ni los rayos de luz visible superiores a 500 milimicras en su longitud de onda contribuyen al efecto fotosensibilizador del tiocianato, sino que más bien tienden a causar una extensa coloración del producto de la reacción, es decir la solución polímera o copolímera.

15. Un objeto principal de la presente invención es fabricar una solución polímera o copolímera de acrilonitrilo, que sea sustancialmente incolora, con elevados rendimientos, mediante irradiación de acrilonitrilo o de una mezcla monómera de, predominantemente, acrilonitrilo y, en cantidades menores,-

20. 25. 30.

342275



uno o más monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables con acrilonitrilo, con rayos casi ultravioletas de cierta gama crítica de longitudes de onda, en un medio acuoso que contenga tiocianato.

5. Otro objeto es la fabricación de un dope hilable capaz de producir filamentos polímeros acrílicos que posean un alto grado de blancura.

Otros objetos resultarán evidentes con la siguiente descripción de la invención.

10. En términos generales, los objetos de la presente invención se consiguen mediante la polimerización de acrilonitrilo o una mezcla monómera de, predominantemente, acrilonitrilo y, en cantidades menores, uno o más monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables con acrilonitrilo en un medio acuoso que contenga tiocianato, mediante irradiación con rayos casi ultravioletas cuyas longitudes de onda oscilen entre 340 y 500 milimicras.

15. A fin de que el procedimiento de esta invención pueda llevarse a cabo satisfactoriamente, es esencial emplear un recipiente de polimerización que transmita libremente rayos luminosos de la gama casi ultravioleta, tal como el construido, por ejemplo, de vidrio de cuarzo.

20. Como tiocianato a emplear en el método de esta invención, puede utilizarse igualmente cualquiera de las sales de amonio, potasio, sodio, calcio, plomo, bario, etc., aunque parece más ventajoso emplear tiocianato sódico desde el punto de vista de la velocidad de polimerización.
- 25.
- 30.

342275

24



5. El medio de reacción puede ser generalmente una solución concentrada de tiocianato, a la que, si se desea, es posible añadir pequeñas cantidades de líquidos que contengan grupos hidroxilos alcohólicos, tales como alcohol metílico, alcohol etílico, etilenglicolmonoetileter etilenglicolmonometileter alcohol diacetónico y lactato etílico (conteniendo -CH(OH)-), alcohol isobutílico, alcohol isopropílico y otros alcoholes secundarios, acetilacetona, etc.

10. Aunque la presente invención no requiere específicamente el uso de un fotoseabilizador, no es en modo alguno inconveniente añadir un fotosensibilizador adecuado, con el fin de reducir el tiempo de la reacción de polimerización. El citado fotosensibilizador puede seleccionarse entre la clase consistente en sensibilizadores convencionales, tales como peróxido di-t-butílico, benzofenona, benzaldehído, azobisisobutilonitrilo y similares. Sin embargo, debe destacarse que los sensibilizadores que tienden a descomponer al tiocianato, por ejemplo peróxido de hidrógeno, no pueden emplearse.

15.

20.

25. No es inconveniente añadir un agente de transferencia de cadenas a efectos de control del peso molecular, así como ácido o álcali para controlar el pH del sistema de polimerización.

30. La reacción de fotopolimerización de la invención es sustancialmente insensible a las temperaturas y puede progresar dentro de una gama de temperaturas de -70 a 150°C, aunque la gama preferida es de 0 a 50°C. Aunque depende del medio de poli-

342275



merización usado, la velocidad de reacción disminuye cuando se emplean temperaturas inferiores a 0°C, aunque se alcanza una velocidad de polimerización comparativamente elevada cuando la reacción se realiza a temperaturas superiores a 50°C, pero en este último caso la ventaja de una velocidad superior es virtualmente contrarrestada por cierta coloración de la solución polímera resultante.

5. Respecto a las posibles fuentes de rayos casi ultravioletas de 340 a 500 milimicras, es decir
10. la gama de longitudes de onda a emplear de acuerdo con la invención, puede utilizarse, por ejemplo, lámparas de vapor de mercurio a elevada presión que sean comercialmente obtenibles, la lámpara de vapor de mercurio a elevada presión HQ-400Q de 440 watios (Japan Batteries Company, Ltd), que tiene una gama de longitudes de onda de 300 a 460 milimicras y la lámpara de vapor de mercurio a elevada presión HQ-2000-6G de 2 kilowatios (Japan Batteries Company, Ltd), así como la
15. luz solar. En el caso de ésta última, todos los rayos de longitudes de onda inferiores a 340 milimicras y superiores a 500 milimicras deberán ser filtrados. Para eliminar los rayos de longitudes de onda inferiores a 340 milimicras, uno de los métodos posibles consiste en pasar la luz a través de una solución de cumarina en etano (10^{-3} moles/litro) o una solución acuosa de 2-amino-piridina (10^{-3} moles/litro), de manera que los rayos inferiores a 340 milimicras sean absorbidos. Los rayos de longitudes de onda superiores a 500 milimicras pueden ser absorbidos guiando la luz solar
- 20.
- 25.
- 30.

342275



a través de una solución acuosa al 5% de sulfato de cobre o una solución acuosa de dicromato potásico (10^{-3} moles/litro).

Los monómeros etilénicamente insaturados

5. copolimerizables con acrilonitrilo que han de emplearse en el método de esta invención incluyen, por ejemplo, al ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilatos tales como acrilato etílico, acrilato metílico, acrilato butílico, acrilato octílico, acrilato metoxietílico,
10. acrilato fenílico, acrilato ciclohexílico, acrilato dimetilamidoetílico, etc, metacrilatos, tales como metacrilato metílico, metacrilato etílico, metacrilato butílico, metacrilato octílico, metacrilato metoxietílico, metacrilato fenílico, metacrilato ciclohexílico, metacrilato dimetilamidoetílico, etc. ,acrilamidas y metacrilamidas, así como los productos de alquilación de los mismos, varias cetonas insaturadas, tales como metilvinilcetona, fenilvinilcetona, metilisopropilcetona, etc, alfa-beta-carboxilatos, tales
20. como formato vinílico, acetato vinílico, propionato vinílico, butirato vinílico, tiolacetato vinílico, benzoato vinílico, etc., N-alquilmaleinimida, N-vinilcarbazo , N-vinilsuccinimida, N-vinilftalimida, viniléter, vinilpiridinas, tales como 2-vinilpiridina,
25. 4-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, etc., estireno y sus productos de alquilación, alcohol alilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, ácidos sulfónicos insaturados, tales como ácido alilsulfónico, ácido estireno sulfónico, etc., así como varias sales
30. de los mismos, y ciertos compuestos ciclicos, tales

342275

--8--



como beta-propiolactona.

- Los siguientes ejemplos se ofrecen para ilustrar adicionalmente la invención, entendiéndose sin embargo que ésta no es limitada en modo alguno por ellos. En los ejemplos, todos los porcentajes y partes son en peso, salvo indicación en contrario. Los índices AFHA (american Public Health Association) a los que se hace referencia en los ejemplos se determinaron mediante cálculo de la absorción del rayo luminoso de 430 milimicras por medio de la curva AFHA, standard, debiéndose destacar que cuanto mayor sea el índice, mayor será la coloración de la muestra.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 1

- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Se cargó un tubo de ensayo de vidrio de cuarzo de 50 ml aproximadamente, con 3,6 g de una mezcla monómera de 90 partes de acrilonitrilo y 10 partes de acrilato metílico, y 26,4 g de una solución acuosa al 47% de tiocianato sódico. Después de que el aire atrapado en el espacio libre superior del tubo de ensayo fué sustituido por gas nitrógeno, se selló el tubo. La fotopolimerización de la mezcla monómera se realizó en un recipiente de agua mantenido termostáticamente a 30°C mediante irradiación del tubo a una distancia de 5 cm durante 30 minutos con la luz ultravioleta de una lámpara de vapor de mercurio a elevada presión HQ-400Q (de 300 a 400 milimicras, Japan Batteries Company, Ltd), que había sido guiada a través de una solución de cumarina en etanol (10^{-3} moles/litro), de manera que los rayos de longitudes de onda inferiores a 340 milimicras habían sido absor

- 9 -
342275



JUN 1961

bidos. El tubo de vidrio de cuarzo fué retirado del recipiente de agua y trestapado. Se observó que el producto resultante permanecía sustancialmente incoloro, siendo su índice APHA de 138. El producto fué vertido en metanol para precipitar el copolímero, que fué recogido por filtración. Después del lavado, el copolímero fué secado a 80°C, siendo su producción del 44,9%.

5.

Por otra parte, se efectuó una polimerización bajo las mismas condiciones que anteriormente, usando la misma lámpara de vapor de mercurio a elevada presión HQ-400Q, con la excepción de que los rayos ultravioleta de longitudes de onda inferiores a 340 milimicras no fueron filtrados. El producto resultante presentaba una tonalidad amarillenta y su índice APHA era de 270. La producción de copolímero fué del 44,8%.

10.

15.

Resultará evidente por los anteriores resultados que el rendimiento de la polimerización no es afectado en absoluto, aun cuando los rayos ultravioletas inferiores a 340 milimicras fuesen filtrados y que la coloración del polímero resultante es así reducida en un grado sustancial.

20.

EJEMPLO 2

De igual manera que en el ejemplo 1, se copolimerizó acrilonitrilo con cada uno de los monómeros de la tabla I. Las cantidades relativas de acrilonitrilo y del otro monómero a copolimerizar con aquél, fueron de 90 y 10 partes, respectivamente. Los productos resultantes se resumen en la tabla 1.

25.

30.

- 10 -
342275



T A B L A 1

		Rayos ultravioletas inferiores a 430 <u>mi</u> límicas filtrados procedimiento de la <u>invención</u>		No filtrados	
5.	Monómero a copolimerizar	Índice APHA	Rendimiento de polimerización (%)	Índice APHA	Rendimiento de polimerización (%)
	Estireno	60	53,5	128	53,4
10.	Acetato de vinilo	65	65,6	139	65,8
	N-metilolacrilamida	42	55,0	94	55,2

EJEMPLO 3

15. De igual manera que en el ejemplo 1, se fotopolimerizaron 12 g de una mezcla monómera de 85 partes de acrilonitrilo y 15 partes de acrilato metílico, en 18 g de una solución acuosa al 60% de tiocianato sódico por irradiación de la misma a 30°C durante 4 horas con la luz ultravioleta de una lámpara de vapor de mercurio a elevada presión HQ-400Q (gama de longitudes de onda: 300 a 460 milimicras, Japan Batteries Company, Ltd), que había sido pasada a través de una solución acuosa de 2-aminopiridina (10^{-3} moles/litro), para absorber sus rayos ultravioletas inferiores a 340 milimicras. La solución copolímera resultante se observó que había permanecido sustancialmente incolora, siendo su índice APHA de 55. El rendimiento de polimerización fué del 96%.

20.

25.

30.

342275



Por otra parte, cuando no se suprimieron los rayos luminosos de longitudes de onda inferiores a 340 milimicras, el copolímero presentó una tonalidad amarillenta pálida, siendo su índice APHA, de 190.

5.

EJEMPLO 4

De igual manera que en el ejemplo 1, se polimerizaron 2,5 g de acrilonitrilo en 35 g de una solución acuosa al 47,5% de tiocianato sódico y 0,025 g de azobisisobutilonitrilo mediante su irradiación a -40°C durante 2 horas con la luz casi ultravioleta de una lámpara de vapor de mercurio a elevada presión HQ-400Q (gama de longitudes de onda: 300 a 460 milimicras, Japan Batteries Company, Ltd). filtrada por una solución de cumarina en etanol (10^{-3} moles/litro para filtrar los rayos inferiores a 340 milimicras. La suspensión polímera resultante se observó que había permanecido sustancialmente incolora, siendo su índice APHA de 53. La misma solución polímera fué vertida en metanol, de manera que precipitase el polímero, recogiendo por filtración. Después de su lavado, el polímero fue secado a 80°C, tras lo cual se obtuvo un polvo blanco. La producción de polímero fué del 74,1%. Por otra parte, cuando no se filtraron los rayos luminosos de longitudes de onda inferiores a 340 milimicras, solución polímera resultante mostró un índice APHA de 124. El polvo preparado a partir de la anterior solución polímera (siguiendo los mismos procedimientos que anteriormente) se observó que presentaba una tonalidad amarillenta pálida. La producción de polímero fué del 74,3%.

10.

15.

20.

25.

30.

342275



EJEMPLO 5

- De igual manera que en el ejemplo 1, se fotopolimerizaron 6 g de acrilonitrilo en 24 g de una solución acuosa al 47% de tiocianato sódico y un 0,5% (respecto al monómero) de fotosensibilizador de benzaldehído mediante su irradiación a 30°C, durante 30 minutos, con la luz de una lámpara de vapor de mercurio a elevada presión HQ-400Q (gama de longitudes de onda: 300 a 460 milimicras, Japan Batteries Company, Ltd.) filtrada por una solución de cumarina en etanol (10^{-3} moles/litro), para absorber los rayos ultravioletas de longitudes de onda inferiores a 340 milimicras. La solución polímera resultante se observó que había permanecido sustancialmente incolora, siendo su índice APHA de 41. La producción de polímero fué del 95,3%. Por otra parte, al realizarse una fotopolimerización similar sin eliminación de los rayos ultravioletas de longitudes de onda inferiores a 340 milimicras, la suspensión polímera resultante se observó que presentaba una tonalidad amarillenta pálida, siendo su índice APHA de 170. La producción de polímero fué del 96,1%.

EJEMPLO 6

- En un cilindro de vidrio de cuarzo, lleno de una solución de cumarina en etanol (10^{-3} moles/litro) se dispone una lámpara de vapor de mercurio a elevada presión HQ-400Q (Japan Batteries Company, Ltd) Este dispositivo adaptado para filtrar rayos ultravioletas de longitudes de onda inferiores a 340 milimicras, se situa centradamente dentro de un recipiente

342275



- de reacción de 1,5 litros. La temperatura interna del recipiente de reacción se mantuvo a 50°C por medio de sus camisas. El recipiente fué suministrado continuamente con 16 partes de una mezcla monómera
5. de 90 partes de acrilonitrilo y 10 partes de acrilato de metilo, así como 84 partes de una solución acuosa al 47,6% de tiocianato sódico y el 1% y 0,5% (respecto al monómero), respectivamente, de piro-sulfito sódico y ácido acético (como agentes reguladores del peso molecular), a un ritmo tal que el tiempo medio de permanencia del contenido fuese de 90 minutos. El producto de reacción, es decir la solución polimera, formado bajo la influencia de la luz ultravioleta emitida por la anterior fuente ultravioleta, fué continuamente retirado del recipiente. El índice APHA de la solución polimera fué de 65, mientras que la producción de polímero era del 67%.
- 10.
- 15.

Al extrusionarse la suspensión en una solución al 12% de tiocianato sódico a 0°C, se obtuvieron filamentos que poseían un grado excelente de blancura.

20.

Por otra parte, al efectuarse una reacción similar con la citada lámpara cuyos rayos ultravioletas de longitudes de onda inferiores a 340 milimicras permanecieron sin filtrar, el producto resultante, es decir la solución polimera, se observó que tenía un índice APHA de 206. Los filamentos extrusionados a partir de la anterior solución en una solución acuosa de tiocianato sódico eran de color amarillo pálido.

25.

30.

342275



EJEMPLO 7

- En un cilindro de vidrio de cuarzo que contenía solución acuosa de 10^{-3} moles/litro de dicromato potásico y 10^{-3} moles/litro de 2-aminobenceno, a fin de filtrar todos los rayos luminosos de longitudes de onda inferiores a 340 milimicras y superiores a 500 milimicras, se montó centradamente una lámpara de vapor de mercurio a elevada presión de 2 kilowattios y el conjunto resultante fué colocado en el centro de un recipiente de reacción de 23 litros, de aluminio, equipado con camisas. El mismo recipiente de reacción fué cargado con 12 partes de acrilonitrilo y 88 partes de una solución acuosa al 47% de tiocianato sódico, seguido de la adición de un 0,5% (respecto al monómero) de ácido mercaptoacético. Mientras se mantenía la temperatura de reacción a 50°C se irradió el contenido con los rayos casi ultravioletas de la citada lámpara de vapor de mercurio a elevada presión, cuyos rayos inferiores a 340 milimicras habían sido filtrados como anteriormente. Se observó que la solución polímera resultante permanecía sustancialmente incolora, siendo su índice APHA de 37. La producción de polímero fué del 80%. Al extrusionarse la anterior solución en una solución acuosa al 12% de tiocianato sódico a 0°C, se obtuvieron filamentos que poseían un grado excelente de blancura.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Por otra parte, al realizarse una fotopolimerización similar con la misma lámpara, cuyos rayos inferiores a 340 milimicras y superiores a 500

30.

342275



5. milimicras permanecieron sin filtrar, se observó que la suspensión polímera resultante era de color amarillo pálido, siendo su índice APHA de 150. Los filamentos extrusionados a partir de dicha solución en una solución al 12% de tiocianato sódico a 0°C presentaban una tonalidad amarillo pálido.

EJEMPLO 8

10. Un tubo de ensayo de 50 ml aproximadamente, construido de vidrio de cuarzo, fué suministrado con 3,6 g de una mezcla monómera de 90 partes de acrilonitrilo y 10 partes de acrilato metílico, seguido de la adición de 26,4 g de una solución acuosa al 47% de tiocianato sódico. Después de que el aire atrapado en el espacio libre superior del tubo fué sustituido por gas nitrógeno, se selló herméticamente el tubo. Se expuso su contenido a la luz solar del mediodía durante 30 minutos, a través de un filtro que consistía en una solución acuosa al 5% de sulfato de cobre y 10^{-3} moles/litro de solución etanólica de cumarina, dentro de un recipiente de agua cuya temperatura se mantuvo termostáticamente a 30°C. Después de esta fotopolimerización, se observó que la solución polímera resultante había permanecido sustancialmente incolora, siendo su índice APHA de 70. La producción de polímero fué del 22,2%.

30. Por otra parte, se realizó una fotopolimerización similar usando un filtro que consistía en 10^{-3} moles/litro de solución etanólica de cumarina solamente, observándose que el resultante polímero tenía una tonalidad amarillenta pálida, siendo su índice



342275

APHA de 123. La producción de polímero fué del 22,3%.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo, en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Japón con el número SHO 41-41524 de 25 de junio de 1966, acogiéndose 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 veinte años en España sobre: " PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION POR FOTOSOLUCION DE ACRILONITRILLO", caracterizándose por lo siguiente:
5. 1.- Procedimiento para la polimerización por fotosolución de acrilonitrilo que comprende la
 10. formación de una solución de acrilonitrilo o de una mezcla monómera de, predominantemente, acrilonitrilo y, en cantidades menores, uno o más monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables con acrilonitrilo, en un medio acuoso que contenga tiocianato, caracterizado porque comprende la irradiación de dicha
 15. solución con rayos luminosos de longitudes de onda comprendidas entre 340 y 500 milimicras.
 - 20.
 - 25.
 30. 2.- " Procedimiento para la polimerización por fotosolución de acrilonitrilo", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.



JUN. 1967

- 17 -

342275

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

Madrid,

24 JUN. 1967

AMERICAN CYANAMID COMPANY

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET
E. P. Firmado: F. Hernández Ruiz