

17981
EX-I



344322

344322

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

A.C.S.A. - Applicazioni Chimiche S.p.A.

entidad italiana, domiciliada en Foro Bo-
naparte, 16, Milán, Italia, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE
ACRILONITRILO".

=====

Inventores: Luigi Patron y Sergio Lo Monaco

Prioridad: Solicitud de patente en Italia
nº Verb. 21629 de fecha 24 agosto 1966.



344322

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polímeros de vinilo. - - - - -

Más particularmente, esta invención se refiere a un procedimiento mejorado para la polimerización de compuestos de vinilo, particularmente acrilonitrilo, utilizando un sistema catalítico particular, esto es, un sistema catalítico Redox constituido por iones clorato y sulfoxi, a fin de obtener polímeros que tengan un alto grado de blancura, excelente estabilidad térmica y una buena teñibilidad con tintes básicos. - - - - -

Es conocido realizar la polimerización de los compuestos vinílicos, y en particular del acrilonitrilo solo o en mezcla con otros monómeros etilénicamente no saturados copolimerizables con él, en un medio acuoso a pH no mayor de 4, utilizando como catalizador un sistema Redox constituido por iones clorato activados por iones sulfoxi reductores. - - -

No obstante, aunque este proceso de polimerización es bastante satisfactorio por lo que se refiere al rendimiento, se han hallado grandes dificultades con respecto al control de la polimerización. - - - - -

En efecto: la velocidad de polimerización, y por ello



344322

la conversión, varía durante la polimerización. Además, se ha hallado que era más bien difícil controlar y mantener constante el peso molecular medio y la distribución del peso molecular del polímero, así como mantener constante su

5. teñibilidad. Así, se ha observado que, a igual viscosidad y manteniendo constante la concentración del activador y del catalizador, varía la teñibilidad del polímero obtenido.-

Además, en algunos casos, el polímero producido no es tan blanco como se desea ni es resistente a la decoloración por calor. - - - - -

10.

Estas desventajas son muy gravosas en el caso de que las composiciones poliméricas deban utilizarse en la producción de fibras sintéticas, puesto que las exigencias de la industria textil son tales que las fibras no uniformemente

15. teñibles, que tengan una baja estabilidad al calor y que no sean perfectamente blancas no tienen aplicación práctica. -

Se han hecho varios esfuerzos para vencer dichas desventajas, tales como, por ejemplo, variar la relación entre los equivalentes molares de clorato y de los compuestos polimerizables, con o sin variación simultánea de la relación

20. entre los equivalentes molares de iones sulfoxi y de los compuestos polimerizables, o el añadir un ácido y regular su cantidad con respecto a los monómeros presentes. - - - -

Estas soluciones no permiten, sin embargo, vencer las

25. desventajas anteriormente citadas, respecto al control y la distribución del peso molecular del polímero así formado, y

344322

11



no introducen ninguna mejora por lo que se refiere al color del polímero, a su estabilidad térmica o su teñibilidad. - -

Se ha hallado ahora por el solicitante, y esto constituye el objeto de esta invención, que es posible obtener, de

5. forma perfectamente reproducible y con altos rendimientos, polímeros de acrilonitrilo o sus correspondientes copolímeros que contengan por lo menos 80% de acrilonitrilo y que tengan un peso molecular medio constante, con un grado excepcional de blancura y una mejor estabilidad térmica, que
10. son adecuados para obtener fibras o filamentos blancos que tengan una excelente resistencia térmica y una buena teñibilidad constante y homogénea con tintes básicos, utilizando un procedimiento que consiste en polimerizar el acrilonitrilo, solo o en mezcla con otros monómeros copolimerizables
15. con él, en un medio acuoso a pH que no exceda de aproximadamente 4,0 y utilizando un sistema catalítico Redox que comprenda iones clorato e iones sulfoxi reductores, en presencia de un compuesto elegido del grupo constituido por ácido etilendiaminotetraacético, ácido dietilentriaminopentaacético,
20. ácido nitrilotriacético y sus sales hidrosolubles. - -

25. Debe considerarse muy sorprendente que los mismos compuestos anteriormente citados, utilizados durante la polimerización de los compuestos de vinilo, actúen como inhibidores de la polimerización en el caso de que se utilice un sistema catalítico Redox compuesto por iones persulfato y un agente sulfoxi reductor, mientras que mejoran considerablemente las propiedades físicas y especialmente el color y

344322



la sensibilidad al calor de los polímeros de vinilo, dejando invariada su velocidad de polimerización, en el caso de que el sistema catalítico Redox esté constituido por iones clorato activados por iones sulfoxi reductores. - - - - -

- 5. Entre las sales solubles en agua del ácido etilendiami notetraacético, del ácido dietilentriaminopentaacético y del ácido nitrilotriacético, adecuadas en el procedimiento de esta invención, se hallan las sales di-, tri- y tetrasódicas y potásicas; las sales mono- y dicálcicas y magnésicas, las sales di- tri- y tetraamónicas, así como también las sa les de tales compuestos mezcladas. - - - - -

- 15. Son ejemplos de sales hidrosolubles de los ácidos anteriormente citados: etilendiaminotetraacetato bisódico, etilendiaminotetraacetato trisódico, etilendiaminotetraacetato tetrasódico y las correspondientes sales potásicas y amónicas; etilendiaminotetraacetato monocálcico, etilendiaminotetraacetato dimagnésico, dietilentriaminopentaacetato tripotásico, dietilentriaminopentaacetato pentasódico, dietilentriaminopentaacetato cálcico de potasio, etc., nitrilotriacetato trisódico, nitrilotriacetato monopotásico, nitrilotriacetato monosódico de calcio, etc. - - - - -

- 25. La cantidad de ácido etilendiaminotetraacético y de ácido dietilendiaminopentaacético, o de ácido nitrilotriacético o de una de sus sales hidrosolubles, que se añade a la mezcla de reacción está comprendida en general entre 0,0001% y 5% en peso con respecto a los monómeros, pero preferentemente está comprendida entre 0,005% y 0,05%. - - - - -

344322



También pueden utilizarse cantidades mayores, pero esto es completamente contraindicado puesto que tales cantidades no suponen ninguna ventaja adicional; habría sólo un incremento de coste del proceso debido tanto al mayor consumo

5. del producto como a las dificultades que surgen cuando se separa y purifica el polímero. - - - - -

Como ya se ha indicado, el sistema catalítico Redox, utilizado en el procedimiento objeto de esta invención, está constituido por iones clorato activados por iones sulfoxi

10. reductores. - - - - -

Por medio de la expresión iones sulfoxi reductores se indican de manera general los iones sulfito, bisulfito e hidrosulfito y en general los compuestos de azufre en forma de iones o capaces de formar iones en el medio de polimeri-

15. zación, en que la valencia del azufre no es superior a 4. -

Estos iones sulfoxi reductores constituyen un grupo preferido de compuestos reductores, pero debe sobreentenderse que la presente invención no está limitada sólo a la utilización de este grupo. - - - - -

Los componentes del sistema catalítico Redox pueden introducirse en el medio de reacción en forma de un ácido, por ejemplo ácido clórico y ácido sulfuroso; sin embargo, por ser estos ácidos relativamente inestables, en la práctica se prefiere utilizar las correspondientes sales hidro-

20. solubles junto con un ácido apropiado tal como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, etc. - - - - -

25.

344322



Por esta razón, los iones clorato son suministrados prácticamente por clorato amónico, cloratos alcalinos u otros cloratos hidrosolubles de metales alcalinotérreos y metales pesados, mientras que los iones sulfoxi reductores

5. son suministrados por dióxido de azufre, por sulfitos, bisulfitos, metabisulfitos de amonio, de metales alcalinos, de metales alcalinotérreos y de otros metales pesados, siempre que las sales correspondientes sean hidrosolubles, así como también por sulfitos dialquilo hidrosolubles tales como dietilsulfito, etc. - - - - -

10.

La polimerización puede conducirse de modo intermitente, semicontinuo o continuo, aunque se prefiere el método continuo. La polimerización se realiza mientras el monómero o la mezcla de monómeros vinílicos a polimerizar están disueltos o dispersados en un medio acuoso de pH que no exceda de 4, pero comprendido preferentemente entre 2 y 3,5. -

15.

La cantidad de iones clorato presente en el medio de reacción está comprendida entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 2% en peso con respecto a los monómeros presentes, mientras que la cantidad de iones sulfoxi reductores debe ser tal que la relación catalizador/activador sea menor que 1:6, pero esté comprendida preferentemente entre 1:8 y 1:12. - - - - -

20.

Son deseables temperaturas de polimerización relativamente bajas, tales como por ejemplo las comprendidas entre 20° y 70°C. En la práctica, no obstante, los mejores resultados se obtienen manteniendo la temperatura de polimeriza-

25.



dentro de la gama de aproximadamente 40° - 60°C. - - - - -

Es aconsejable conducir la polimerización en ausencia de oxígeno, que tiene un efecto claramente inhibitor sobre la polimerización. En general, para este fin, se utilizan gases inertes adecuados tales como nitrógeno o dióxido de carbono para eliminar el aire del reactor de polimerización.-

5.

Esta invención puede aplicarse, además de al acrilonitrilo, también a todos los monómeros vinílicos que polimerizan por adición y que presentan el grupo $\text{>C} = \text{C}<$ - - - - -

10.

Ejemplos de esta clase de monómeros incluyen las arilolefinas tales como estireno y cloroestireno, p-metoxiestireno, vinilnaftalina y similares; ácido acrílico, ácidos acrílicos sustituidos, sus ésteres, nitrilos y amidas tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, metilacrilato, etilacrilato, isobutilacrilato, alfacloroacrilato de metilo, metilmetacrilato, etilmetacrilato, butilmetacrilato, etiletraacrilato, isoamiletacrilato, metacrilonitrilo, metacrilamida, etc.; metilisopropilcetona, metilvinilcetona, metilviniléter, viniletilcarbinoles, cloruro de vinilideno; vinilpiridina; acetato de vinilo, cloruro de vinilo; vinilfureno, vinilcarbazol; ésteres del ácido fumárico, dialilmaleato, vinilacetileno y los ésteres, alcoholes, ácidos, éteres, etc. del tipo descrito. - - - - -

15.

20.

25.

Dichos monómeros de vinilo pueden utilizarse solos, para formar un homopolímero, o en mezcla de dos o más de ellos, para formar un interpolímero. - - - - -

Esta invención se aplica particularmente a la polimeri-

344322



zación del acrilonitrilo solo o en mezcla con otros monómeros, etilénicamente no saturados, copolimerizables con el acrilonitrilo. - - - - -

Ejemplos de monómeros etilénicamente no saturados copolimerizables con el acrilonitrilo son: alquil-, aril- y cicloalquilacrilatos; alquil-, aril- y cicloalquilmetacrilatos; acrilamida y los correspondientes derivados alquilo, cetonas no saturadas; vinilcarboxilatos; viniléteres, estireno y sus derivados alquilo. - - - - -

10. En el caso de que se desee mejorar adicionalmente la teñibilidad de los polímeros con los tintes básicos, es posible añadir a la mezcla de reacción un comonómero que tenga una función ácido libre para fijar los tintes básicos. -

Dicho comonómero puede elegirse del grupo constituido por ácido itacónico, ácido cinámico, ácido sulfocinámico, ácido o anhídrido maleico, ácido carboxivinilftálico, ácidos sulfónicos que tengan un enlace etilénicamente no saturado y las correspondientes sales, tales como ácidos alil- y metalilsulfónico, ácido aliloxietilsulfónico, ácido metaliloxietilsulfónico, ácido aliltioetilsulfónico, ácido isopropenilbencensulfónico, ácido vinilbromobencensulfónico, ácido vinilfluobencensulfónico, ácido viniletilbencensulfónico y similares y las correspondientes sales; ácido vinildiclorobencensulfónico, ácido viniltrihidroxibencensulfónico, ácido acetiletilsulfónico, ácido naftiletilsulfónico, ácido propensulfónico y similares, y las correspondientes sales, y además ácido p.metacrilamidobencensulfónico,

344322

11



p.metilalileterbencensulfónico, metacrilamidobencensulfónico y similares y las correspondientes sales. - - - - -

Los polímeros y copolímeros de esta invención pueden transformarse en fibras o en filamentos por hilatura en seco o en húmedo, partiendo de soluciones de dichos polímeros en cualquier solvente bien conocido para polímeros acrílicos, tales como N-N-dimetilacetamida; N-N-dimetilformamida, etilencarbonato, dimetilsulfóxido, etc., así como soluciones acuosas de tiocianato sódico, cloruro de zinc, bromuro de litio, etc. - - - - -

5.

10.

A fin de evaluar la teñibilidad de los copolímeros obtenidos, éstos se secan a 100°C durante 2 horas con una solución de aproximadamente 7 g/l de un tinte básico típico y se mide entonces la cantidad de tinte fijada por medio de un espectrofotómetro. Según la práctica, este valor medido está en correlación con la teñibilidad de las fibras obtenidas aunque esta teñibilidad depende también de otras variables tales como el estirado, los eventuales tratamientos de acabado, los tratamientos térmicos, etc., a los que se someten usualmente las fibras. - - - - -

15.

20.

Así, midiendo la teñibilidad del polímero se obtiene un dato más exacto e importante de la influencia sobre la teñibilidad de la composición del mismo polímero, como ha sido expuesto por ejemplo en el trabajo de C.A. Bowers y T.H. Guion en la reunión de la Fibre Society en West Point, N.Y., del 13 de octubre de 1961, que tenía por título: "Estudios de la absorción de equilibrio de tintes catiónicos

25.

344322

11 AGO.



sobre polímeros acrílicos experimentales". - - - - -

Los tintes adecuados para ser utilizados para las composiciones poliméricas de esta invención son muchos y bien conocidos para los entendidos en la materia. - - - - -

- 5. Entre estos tintes se prefieren: Sevron Blue 2G, Sevron Brilliant Red 3b, Sevron Brillant Red 4G, Sevron Red GL, Sevron Yellow R, Sevron Blue B, Red Astrazon BBl y muchos otros. - - - - -

- 10. A fin de ilustrar más claramente la idea inventiva de esta invención y para la realización de la misma, se dan a continuación ejemplos específicos de la invención. - - - -

EJEMPLO 1

- 15. Tres muestras de polímeros de acrilonitrilo (A_1 , A_2 y A_3) se preparan polimerizando el acrilonitrilo en un reactor de polimerización de una capacidad de 3 l, en el que se alimentan continuamente, además de acrilonitrilo, una corriente acuosa que contiene 0,3 a 100 en peso, con respecto a los monómeros, de catalizador de $NaClO_3$, y una corriente acuosa que contiene 1,5% en peso, con respecto a los monó-
- 20. meros, de SO_2 , activador parcialmente neutralizado con $NaHCO_3$, hasta que se alcanza un pH de aproximadamente 3. -

La temperatura de polimerización se mantiene constante a aproximadamente $50^{\circ}C$ y la relación entre la cantidad de agua alimentada y los monómeros alimentados es de 5. - - -

- 25. Se descarga, desde un tubo rebosadero, la suspensión

344322



acuosa del polímero obtenido, se filtra y se lava repetidamente con agua, con acetona y luego de nuevo con agua a fin de eliminar todas las substancias extrañas y los monómeros no reaccionados. El polímero así obtenido se seca luego en un horno a 80°C durante 12 horas. - - - - -

5.

Subsiguientemente se preparan otras tres muestras de polímeros de acrilonitrilo (B₁, B₂ y B₃) operando bajo las mismas condiciones que se han indicado anteriormente y añadiendo también a las substancias reaccionantes una solución acuosa que contiene respectivamente 0,01%, 0,10% y 0,50% en peso, con respecto a los monómeros, de ácido etilendiamino tetraacético. - - - - -

10.

Por fin, se preparan otras tres muestras de polímeros de acrilonitrilo (C₁, C₂ y C₃) operando bajo las mismas condiciones que se han indicado anteriormente y añadiendo también a las sustancias en reacción una solución acuosa que contiene respectivamente 0,01%, 0,10% y 0,50% en peso, con respecto a los monómeros, de ácido nitrilotriacético. - - -

15.

Sobre todas las muestras de polímeros así preparadas se realizan los siguientes ensayos: - - - - -

20.

- viscosidad intrínseca (η) en dimetilformamida en l/g, sobre lo que se calcula el peso molecular (M) sobre la base de la fórmula de Cleland y Stockmayer: $(\eta) = 2,33 \times 10^{-4} \times M^{0,75}$;

25. - conversión expresada como porcentaje en peso de polímero obtenido con respecto al peso de los monómeros alimenta-



344322

dos;

- teñibilidad básica expresada como cantidad de tinte Sevron Blue 2G fijada por una solución que contiene aproximadamente 7 g/l de dicho tinte;
- 5. - color del polímero medido por el espectrofotómetro General Electric Integrator;
- estabilidad térmica establecida calentando los copolímeros durante 8 horas a 145°C. La variación del color entre los polímeros de partida y los calentados se mide por
- 10. medio de un espectrofotómetro General Electric Integrator.

Los resultados de estos ensayos, realizados sobre cada polímero, se indican en la siguiente tabla I. - - - - -

T A B L A I

Muestra	Acido etilen- diaminotetra- acético %	Acido nítrico- triacético	viscosidad intrínseca (η)	Conver- sion	Teñibili- dad básica	Color original		Sensibilidad al calor	
						IP	B	Δ IP	Δ B
A1	-	-	0,138	70,2	11,9	98,6	95,2	10,2	9,8
A2	-	-	0,161	69,8	10,2	98,9	94,8	10,1	10,2
A3	-	-	0,142	70,0	11,8	98,7	94,9	11,2	11,4
B1	0,01	-	0,151	70,2	11,1	99,6	96,2	8,2	8,4
B2	0,10	-	0,152	70,3	11,1	99,5	96,0	8,6	8,8
B3	0,50	-	0,151	70,2	11,2	99,6	96,1	8,1	7,9
C1	-	0,01	0,150	70,2	11,2	99,6	96,0	8,2	8,1
C2	-	0,10	0,151	70,3	11,1	99,5	96,1	8,0	7,9
C3	-	0,50	0,152	70,2	11,1	99,6	96,1	8,1	8,4



344322

344322

11 AGO



5. Como puede verse de la anterior tabla I, en el caso de que la polimerización del acrilonitrilo se realiza en ausencia de ácido etilendiaminotetraacético o de ácido nitrilotriacético, los polímeros obtenidos presentarán viscosidades diferentes y, por ello, un peso molecular diferente, diferentes tefibilidad, color original y sensibilidad al calor. - - - - -

10. Por el contrario, realizando la polimerización del acrilonitrilo en presencia de ácido etilendiaminotetraacético o nitrilotriacético, los polímeros obtenidos serán más homogéneos tanto con respecto a la viscosidad como con respecto a la tefibilidad, y además se mejorarán considerablemente el color original y la sensibilidad al calor. - - - - -

15. Los mismos resultados se obtendrán cuando, en vez del ácido etilendiaminotetraacético o nitrilotriacético se utilicen sus sales hidrosolubles en las mismas cantidades, o cuando se utilice el ácido dietilentriaminopentaacético o una de sus sales hidrosolubles. - - - - -

EJEMPLO 2

20. Se preparan dos juegos de muestras de copolímeros de acrilonitrilo (D₁, D₂ y E₁, E₂) polimerizando, según los procesos descritos en el ejemplo 1, una mezcla de monómeros constituida por 91% en peso de acrilonitrilo y por 9% en peso de metilacrilato en presencia (E₁ y E₂) o no (D₁ y D₂) de
25. ácido etilendiaminotetraacético. - - - - -

Sobre las muestras de copolímeros así obtenidos se rea-



344322

lizan los mismo ensayos que los especificados en el ejemplo 1 y los resultados se indican en la tabla II. - - - - -

EJEMPLO 3

- 5. Se preparan dos juegos de muestras de copolímeros de acrilonitrilo (F_1 , F_2 y G_1 , G_2) polimerizando, según los procesos especificados en el ejemplo 1, una mezcla de monómeros constituida por 91% en peso de acrilonitrilo y por 9% en peso de acetato de vinilo, en presencia (G_1 y G_2) o no (F_1 y F_2) de ácido etilendiaminotetraacético. - - - - -
- 10. Sobre las muestras de los copolímeros así obtenidos se realizan los mismos ensayos que los indicados en el ejemplo 1 y los resultados se indican en la tabla II. - - - - -

EJEMPLO 4

- 15. Se preparan dos juegos de muestras de copolímeros de acrilonitrilo (H_1 , H_2 y L_1 , L_2) polimerizando, según los procesos especificados en el ejemplo 1, una mezcla de monómeros constituida por 90,5% en peso de acrilonitrilo, 9% en peso de acetato de vinilo y 0,5% en peso de p-metilaliléter sódico, en presencia (L_1 y L_2) o no (H_1 y H_2) de ácido etilendiaminotetraacético. - - - - -
- 20. Sobre las muestras de los copolímeros así obtenidos se realizan los mismos ensayos que los especificados en el ejemplo 1, y los resultados de estos ensayos se indican en la tabla II. - - - - -

T A B L A II

Muestra	Acido etilen- diaminotetra- acético %	viscosidad intrínseca (η)	Conversión	Templi- dad básica	Color original		Sensibilidad al calor	
					IP	B	Δ IP	Δ B
D ₁	-	0,132	72,1	12,8	98,2	94,8	11,2	12,1
D ₂	-	0,139	70,9	12,2	98,3	94,3	11,4	11,9
E ₁	0,01	0,150	70,3	11,1	96,5	96,2	9,7	9,9
E ₂	0,01	0,151	70,1	11,0	96,4	95,9	8,3	8,9
F ₁	-	0,131	71,2	12,5	98,2	94,2	10,9	11,6
F ₂	-	0,146	70,8	11,6	98,1	93,9	11,1	11,2
G ₁	0,01	0,153	70,0	11,2	96,4	95,7	8,1	9,1
G ₂	0,01	0,151	70,2	11,1	96,1	96,1	7,9	8,6
H ₁	-	0,166	68,4	13,0	98,2	95,1	15,0	17,1
H ₂	-	0,150	70,0	14,1	98,6	94,9	16,0	18,4
L ₁	0,01	0,151	70,1	14,2	99,6	96,2	12,7	12,9
L ₂	0,01	0,151	70,0	14,1	99,3	96,3	12,5	13,0

344322



344322



Se obtuvieron los mismos resultados realizando la polimerización en presencia de ácido dietilentriaminopentaacético o ácido nitrilotriacético en vez de ácido etilendiaminotetraacético. - - - - -

5.

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

REIVINDICACIONES

10. 1.- Procedimiento para la polimerización de acrilonitrilo, solo o en mezcla con cantidades pequeñas de otros monómeros etilénicamente no saturados copolimerizables con él, en un medio acuoso que tenga un pH no mayor de aproximadamente 4, y utilizando un sistema catalítico Redox constituido por iones clorato y por iones sulfoxi reductores, caracterizado porque la polimerización se realiza en presencia de 15. un compuesto elegido del grupo constituido por ácido etilendiaminotetraacético, ácido dietilentriaminopentaacético, ácido nitrilotriacético y sus sales hidrosolubles. - - - - -

20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de ácido etilendiaminotetraacético, dietilentriaminopentaacético, ácido nitrilotriacético o sus sales hidrosolubles es menor que 5% en peso pero está comprendida preferentemente entre 0,005% y 0,05% en peso con respecto a los monómeros. - - - - -

25. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, ca-

344322



5. racterizado porque la cantidad de iones clorato presente en el medio de reacción está comprendida entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 2% en peso con respecto a los monómeros y porque la cantidad de iones sulfoxi reductores es tal que la relación catalizador/activador sea menor que 1:6 pero esté comprendida preferentemente entre 1:8 y 1:12. - - -

4.- "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE ACRILONITRILLO". - - - - -

10. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de diecinueve hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 11 AGO. 1967

P. A. M. CURELL SUÑOL