

P.- 42.136

2.095 S/HJS

368743

C-08  
F

C08  
F

**Memoria descriptiva**



para solicitar PATENTE de INVENCION por 20 años

a nombre de STAMICARBON N.V.

entidad / ~~de nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en van der Maesenstraat 2, Heerlen, Holanda,

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIME-  
ROS". (Clase Internacional CO 8f)

---



La presente invención se refiere a un procedi -  
miento para preparar copolímeros derivados de al menos 25%  
en peso de acrilonitrilo, a los copolímeros así obtenidos,  
y a objetos conformados, incluyendo filamentos, obtenidos  
parcial o totalmente a partir de tales copolímeros.

Con tales copolímeros se hacen frecuentemente -  
filamentos o películas, y usualmente se derivan de al me -  
nos un comonomero para modificar las propiedades físicas -  
y mecánicas del polímero, y al menos otro comonomero, por  
ejemplo que contenga grupos ácidos o básicos, para mejorar  
la aptitud para tinción del polímero.

Se ha hallado ahora que el ácido alfa-metilen -  
glutárico y/o un éster de monohidrocarbilo del ácido alfa-  
metilenglutárico puede(n) ser usado(s) como comonomero(s)  
que mejora(n) la aptitud para tinción de tales copolímeros.  
Dichos comonomeros son baratos y se pueden obtener fácil -  
mente en grandes cantidades, por ejemplo por dimerización  
de acrilonitrilo y subsiguiente hidrólisis, con o sin es-  
terificación. Con tales comonomeros no se presentan las -  
dificultades originadas por la insaturación del componente  
ácido del monómero, por ejemplo ácido itacónico.

Los esteres preferidos de ácido alfa-metilen -  
glutárico que se pueden usar, con o sin ácido alfa-metilen-  
glutárico, que tienen de C<sub>1</sub> a C<sub>22</sub>, son preferiblemente és-  
teres monoalcohólicos con un grupo alcohilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>. -  
Tales ésteres pueden ser, por ejemplo, ésteres cicloalcohí-  
licos, por ejemplo éster de ciclopentilo o ciclohexilo, -



o ésteres fenílico o bencílico. Aunque el grupo hidrocar-  
bilo puede estar unido a cada uno de los dos grupos ácido  
carboxílico, se prefiere usar aquellos ésteres en los que  
se ha esterificado un grupo ácido carboxílico que no esté  
5 unido al grupo vinilideno. Si se desea, el grupo hidrocar-  
bilo puede contener sustituyentes, por ejemplo átomos de  
halógeno. Sin embargo, se pueden usar unas cantidades muy  
pequeñas de ácido alfa-metilenglutárico, no asociado con -  
tales ésteres, para mejorar sustancialmente la aptitud pa-  
10 ra tinción de los copolímeros según la invención, aunque -  
tales copolímeros pueden mostrar tendencia a reticularse -  
con formación de partículas de gel, que pueden estorbar a  
la formación de una solución total y homogénea, y a otros  
tratamientos del copolímero, por ejemplo causando moles -  
15 tias durante el procedimiento de hilado. Así, particular -  
mente con el acrilato de metilo, metacrilato de metilo o  
acetato de vinilo como comonómeros, se puede usar una -  
proporción menor de 3,5% en peso de ácido alfa-metilen -  
glutárico, para hacer mínimos o evitar tales efectos. -  
20 Si se desea, el medio de polimerización usado puede con-  
tener, además de acrilonitrilo y el comonómero que mejora  
la aptitud para tinción, otros comonómeros usuales tales  
como, por ejemplo, ésteres insaturados, por ejemplo acrí-  
lato de metilo, metacrilato de metilo o acetato de vini -  
25 lo; cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, o estireno.

La polimerización de los comonómeros se efectúa  
normalmente en medio líquido, por ejemplo dimetilformamida,  
dimetilacetamida, sulfóxido de dimetilo, o una mezcla  
de cloruro de cinc y agua. Sin embargo, se prefiere efec-  
30 tuar la polimerización en dispersión, emulsión o solución



acuosa de acrilonitrilo, parte del cual actúa como comonó-  
mero. El agente líquido de distribución puede contener -  
agentes usuales de control de polimerización, por ejemplo  
jabones, por ejemplo laurilsulfonato sódico, y agentes de  
5 control de cadena, por ejemplo dodecilmercaptano.

Normalmente se usa una fuente de radicales libres  
como catalizador de polimerización, por ejemplo azoisobu -  
tironitrilo, peróxido de lauroilo, peróxido de hidrógeno,  
percarbonato de di-(terc-butil-4-ciclohexilo) o hidroperó-  
10 xido de cumeno, o catalizadores redox tales como persul -  
fato potásico con metabisulfito sódico, y posiblemente -  
compuestos férreos. La polimerización puede ser acelerada  
por irradiación, por ejemplo con radiación ultravioleta,  
o mediante catalizadores aniónicos tales como butil-litio.  
15 Se pueden emplear catalizadores auxiliares, si se desea. -  
La temperatura a que se efectúa la polimerización puede -  
estar comprendida entre límites amplios, por ejemplo entre  
-75 y +90°C, preferiblemente entre 20 y 70°C. La presión -  
no es crítica, y el procedimiento se efectúa usualmente -  
20 bajo un ligero exceso de presión. Si es deseable trabajar  
a mayor presión, se puede introducir en el medio de poli-  
merización una atmósfera inerte, tal como nitrógeno. El  
procedimiento se efectúa usualmente bajo condiciones exen-  
tas de oxígeno. Según la técnica de polimerización, la -  
25 polimerización se puede completar desde en unos pocos -  
minutos hasta en varias decenas de horas, y se puede -  
efectuar en una o varias etapas.

Si la polimerización tiene lugar en medio acuo-  
so, el pH del medio se controla generalmente bajo condi -  
30



ciones ácidas, preferiblemente entre 1,5 y 3,5.

La concentración del producto copolímero obtenido depende del tipo de agente de distribución usado. En un procedimiento de polimerización en disolvente se puede obtener hasta 40% en peso de copolímero. Usando un medio acuoso la concentración es menor, por ejemplo hasta 15% en peso.

Los copolímeros obtenidos según la invención se derivan de al menos 35, y preferiblemente al menos 85% en peso de acrilonitrilo, y de 0,1 a 10, preferiblemente de 0,5 a 6% en peso del (de los) comonómero(s) mejorados de la aptitud para tinción, usados según la invención.

Los copolímeros obtenidos según la invención se pueden tratar más. Pueden someterse a moldeo por inyección, moldeo por compresión, o extrusión. En particular, el copolímero puede ser tratado para formar filamentos, por ejemplo por hilado de una masa fundida o una solución de polímero. Durante tal tratamiento posterior, los copolímeros pueden ser mezclados con aditivos usuales, tales como, por ejemplo, estabilizadores térmicos, estabilizadores al ultravioleta, pigmentos, colorantes, plastificantes, cargas y lubricantes. El peso molecular de los polímeros está indicado mediante la viscosidad intrínseca, que se determina en solución del polímero en dimetilformamida a 20°C. Normalmente, la viscosidad intrínseca está comprendida entre 0,5 y 5 (dl/g).

Se presentan los siguientes ejemplos de la invención.



### Ejemplo 1

Se introdujeron 600 cc. de agua destilada, exenta de oxígeno, en un reactor de polimerización, bajo condiciones de ausencia de oxígeno; se ajustó el pH a aproximadamente 2,5, por adición de ácido sulfúrico diluido, y se calentó a 55°C. Luego se añadieron sucesivamente 1,2 g. de lauril-sulfonato sódico, 2,1 mg. de sal de Mohr, 0,6 g. de persulfato potásico y 0,2 g. de metabisulfito sódico, y se añadieron subsiguientemente 28,5 g. de acrilonitrilo destilado y 1,5 g. de éster monoetilico del ácido alfa-metilenglutárico. Después se agitó la mezcla durante 1 hora, durante la cual tuvo lugar la polimerización. Tras separación, lavado y secado del producto de polimerización, se obtuvieron 26 g. de copolímero con una viscosidad intrínseca de 0,7.

Para evaluar la aptitud para tinción, el copolímero fué disuelto en dimetilformamida y se formó una película con él, la cual fué tratada durante 15 min. con una solución, al 0,5% en peso, de un colorante básico, "Astradiamant Grün CX" (C.I. 42.040), en agua. La película teñida fué lavada luego en una solución a ebullición de detergente sintético "Teepol" (el nombre "Teepol" es marca registrada), y subsiguientemente fué lavada en agua fría durante media hora. La película así tratada fué coloreada en verde oscuro. Un polímero comparativo, preparado sin aplicación del éster monoetilico del ácido alfa-metilenglutárico, produjo una película que prácticamente estaba exenta de colorante.

### Ejemplo 2

3.

Se efectuó el procedimiento del ejemplo 1 usan-



do una mezcla monómera que contenía 94% en peso de acrilonitrilo, 5% en peso de acrilato de metilo y 1% en peso del éster monoetílico del ácido alfa-metilglutárico. Se obtuvo, con rendimiento del 88%, un polímero que, a pesar del bajo contenido de éster monoetílico, presentó una aptitud para tinción incluso mejor que la del copolímero obtenido según la invención en el ejemplo 1. El polímero tiene una viscosidad intrínseca de 2,8.

#### Ejemplo 3

Se repite el ejemplo 1 usando ácido alfa-metilglutárico en vez de su monoéster. El grado de conversión fué 67%, y se obtuvo un copolímero que mostró algo de formación de gel durante la disolución en dimetilformamida. La viscosidad intrínseca del copolímero fué igual a 4.

#### Ejemplo 4

Se repite el ejemplo 1 usando 2,8 g de una mezcla consistente en el éster monoetílico y dietílico del ácido metilglutárico, en relación 2:1, en vez del éster monoetílico. La aptitud para tinción del copolímero obtenido fué igual a la del producto obtenido en el ejemplo 1. La presencia de ésteres dietílicos en el medio de polimerización no tuvo efecto perjudicial sobre el copolímero.

El éster de monohidrocarbilo del ácido alfa-metilglutárico se puede preparar por reacción de ácido alfa-metilglutárico con un alcohol, en presencia de ácido diluído, por ejemplo ácido sulfúrico, a temperaturas comprendidas entre 50 y 150°C, preferiblemente entre



70 y 110°C. Normalmente, el alcohol o fenol se usa en proporciones equivalentes a la cantidad de ácido, pero también se pueden emplear cantidades en exceso. La reacción se puede llevar a cabo en un agente de distribución que forma -  
5 un azeotropo con agua, por ejemplo benceno. La cantidad de ácido añadida determina la relación entre las cantidades - de monoéster y diéster formadas. Por ejemplo, con 0,2 moles de ácido sulfúrico por mol de ácido alfa-metilglutárico, las cantidades de monoéster y diéster formadas en la pre-  
10 paración de los ésteres etílicos están en relación de - aproximadamente 2:1. Como se muestra en el ejemplo 4, la presencia de diéster en dichas proporciones no ejerce efectos perjudiciales sobre el copolímero producido.

15 Esta Solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda el 25 de Junio de 1.968, bajo el número - - 6808960, se acoge a los beneficios del artículo 51 del - vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20 N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los  
25 siguientes:

1). Un procedimiento para la preparación de - copolímeros, que comprende polimerizar al menos 35% de - acrilonitrilo, basado en la mezcla monómera total, y - ácido alfa-metilglutárico, o un éster de monohidrocarbilo de ácido alfa-metilglutárico, o una mezcla de -  
30



dicho ácido y dicho éster.

5                   2). Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el copolímero se deriva de 0,1 a 10% en peso, - basado en la mezcla de polimerización total, de dicho ácido y/o, dicho éster.

                  3). Un procedimiento según la reivindicación 1 o 2, donde el copolímero se deriva de dicho acrilonitrilo y menos de 3,5% en peso de ácido alfa-metilglutárico.

10                   4). Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde dicho éster de monohidrocarbilo de ácido alfa-metilglutárico, usado solo o junto con ácido alfa-metilglutárico, contiene un grupo alcohol de  $C_1$  a  $C_{22}$ .

15                   5). Un procedimiento según la reivindicación 4, donde dicho éster de monohidrocarbilo contiene un grupo alcohol de  $C_1$  a  $C_4$ .

20                   6). Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde dicho monómero se deriva de al menos 85% en peso, basado en la mezcla monómera total, de acrilonitrilo.

                  7). Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el copolímero se deriva de uno o más monómeros adicionales y diferentes.

25                   8). Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la polimerización se efectúa en un medio de polimerización líquido.

                  9). Un procedimiento según la reivindicación 8, donde el medio de polimerización líquido es acrilonitrilo.

30



trilo.

10.- Un procedimiento para la preparación de -  
copolímeros.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que -  
antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diez hojas escritas a  
máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

F. A.

*Arta*

3.11.70

BPD/.