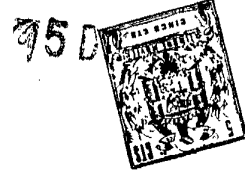


PATENTE DE INVENCION

Le A 6382-Sp.

272990



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de polimerizados
de nitrilo acrílico".

=====

Solicitante:

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

=====

La presente invención se refiere a un
procedimiento especial para la obtención de poli-
merizados de nitrilo acrílico con buenas propie-
dades, especialmente elevada termoestabilidad.

5.

Ya es conocido el polimerizar el ni-



- trilo acrílico, en medio acuoso, con o sin aplicación de agentes dispersores, por sí solo, o en mezcla con otros compuestos vinílicos con ayuda de sistemas Redox a base de compuestos per y compuestos sulfúricos de grados de oxidación bajos con valores pH inferiores a 7. Los polimerizados que aquí se obtienen sirven para la fabricación de productos moldeados, tales como hilos, fibras y similares. Tales polimerizados de nitrilo acrílico tienen, sin embargo, frecuentemente una estabilidad térmica demasiado reducida, que ante todo a temperatura más elevada y bajo presencia de oxígeno, conduce a un amarilleamiento. Esto es, ante todo, desventajoso en la fabricación y en el empleo de hilos, fibras y películas de estos polimerizados. La falta de termoestabilidad puede ser debido a varias causas. Así por ejemplo, los iones de metal pesado, tal como los iones de hierro, cobre, manganeso, actúan en forma perjudicial. Pero también la naturaleza de los ácidos, que se han de agregar hasta lograr un valor pH determinado en el preparado de polimerización, es entre otros de importancia para la termoestabilidad del polimerizado.
- Asimismo ya es conocido el agregar formadores de complejos para los iones de metal pesado, para reducir el grado de tefido implicado por ellos. En efecto, se puede de esta manera aumentar la termoestabilidad de los polimerizados de nitrilo acrílico. Sin embargo, la adición de
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



formadores de complejos conduce a una fuerte reducción del rendimiento y hasta a un retroceso de la velocidad de polimerización. Por esta razón no han podido encontrar estos procedimientos un interés técnico.

5. Así por ejemplo, es conocido que en la polimerización de nitrilo acrílico con ayuda de persulfato y bisulfuro con valores pH de aproximadamente 2 en presencia de ácido oxálico, que tiene un efecto formador de complejos, el rendimiento después de un tiempo de reacción de 3,5 horas es solo de un 22 %: Solo después de agregar grandes cantidades de iones de hierro se logra un rendimiento de polimerización normal (Journal of Polymer Science, 32, 413 (1958)).
10. Los polimerizados fabricados con tales concentraciones de iones de hierro tan elevadas (por ejemplo 1 % de sulfato de hierro, calculado sobre el nitrilo acrílico) tienen, sin embargo, una termoestabilidad muy mala, sin tener en consideración si estuvo presente o no el ácido oxálico durante la polimerización.
15. Debido a la propiedad del ácido oxálico de actuar como restringidor de la polimerización, ya se ha propuesto el emplear ácido oxálico respectivamente, oxalatos solubles en agua para frenar las polimerizaciones vinílicas. Así, después, ya una adición de 0,15 mol de ácido oxálico por moléculas de monómero evita la polimerización ulterior de una mezcla de nitrilo
- 20.
- 25.
- 30.



acrílico/acetato vinílico (DAS 1 083 050).

- También es conocido efectuar la polimerización de nitrilo acrílico en solución acuosa en presencia de persulfato, un compuesto sulfúrico soluble en agua de bajo grado de oxidación y una cantidad de ácido oxálico tan elevada, que se logra un valor pH de 1-3, preferentemente de 1,5 - 2,0. Durante esta polimerización no están presentes los iones de metal pesado. Fuera de este margen de pH no se obtiene productos aprovechables.
5. Las soluciones de estos polimerizados en formaldehído dimetílico muestran, especialmente en la zona espectral azul, una permeabilidad a la luz mejorada, pero, después de calentar durante 5 minutos, la solución a 100°, la mejora en comparación con modelos comparativos es solo muy reducida (Patente USA 2,629,711).
10. Para este procedimiento se necesitan grandes cantidades de ácido oxálico (10 partes en peso de ácido oxálico por 100 partes en peso de nitrilo acrílico), además se han de emplear cantidades relativamente elevadas de persulfato y piro-sulfuro. Al lado de las desventajas económicas de un procedimiento de esta clase conducen
15. tales contenidos en sal tan elevados, que difícilmente se pueden eliminar del polimerizado por muy intensamente que se lave, a un teñido de las soluciones de hilado. Además se logran, según las indicaciones del único ejemplo de la patente,
20. solo velocidades de polimerización relati-
- 25.
- 30.



272990

vamente lentas. Finalmente, la termoestabilidad de los productos obtenidos de esta manera no se ha mejorado considerablemente en comparación con los modelos de comparación indicados.

5. Multiples preparaciones del único ejemplo de la patente USA 2.629.711 han demostrado que se obtienen rendimientos máximos de un 25 % aproximadamente. Los polimerizados tienen un valor K de unos 145. Los polimerizados con valor K tan elevado no se pueden hilar de soluciones según los procedimientos usuales. Los resultados de la ulterior elaboración están en contraposición con las indicaciones en la patente. Sobre este particular se ha de señalar, sin embargo, que los resultados de la ulterior elaboración concuerdan muy bien con la enseñanza arriba indicada del "Journal of Polymer Science, 32, 413 (1958) en el sentido que la adición de ácido oxálico produce una fuerte reducción del rendimiento, Además se confirma también que el ácido oxálico se puede emplear para frenar las polimerizaciones vinílicas según la patente alemana 1,083.050,
- 10.
- 15.
- 20.

- Asimismo se ha propuesto el fabricar polimerizados de nitrilo acrílico y polimerizados mixtos, con parte predominante en nitrilo acrílico, efectuando la polimerización bajo exclusión de iones de hierro y otros metales pesados en solución acuosa en presencia de compuestos per, medios reductores, ácido fosfórico o ácido pirofosfórico y reducidas cantidades de iones de cobre.
- 25.
- 30.



272990

Estos productos tienen una termoestabilidad muy buena, pero en este procedimiento se ha de trabajar en aparatos de cristal, esmalte o demás aparatos libres de metal pesado, lo que en la técnica frecuentemente está ligado a dificultades (DAS 1040.242).

5.

De acuerdo con el actual estado de la técnica es, por lo tanto, posible interrumpir las polimerizaciones de nitrilo acrílico con ácido oxálico. Hasta ahora no fué sin embargo posible fabricar, en presencia de ácido oxálico polimerizados del nitrilo acrílico con termoestabilidad considerablemente mejorada en un procedimiento técnicamente realizable. Según los procedimientos conocidos los rendimientos y las velocidades de polimerización son muy bajas y el valor K muy alto.

10.

15.

Se ha descubierto ahora que en la fabricación de polimerizados de nitrilo acrílico con parte predominante de nitrilo acrílico, por polimerización de nitrilo acrílico sólo o junto con otros compuestos vinílicos en medio acuoso con valores pH de 2 hasta 6 con ayuda de compuestos per, preferentemente persulfato o perfosfato, y compuestos del azufre de bajo grado de oxidación se obtienen polimerizados termoestables en buen rendimiento y elevada velocidad de polimerización sólo cuando la polimerización se efectúa en presencia de

20.

25.

30.

a) en total como máximo 10 mMol de ácido oxálico



272990

y/o ácido malónico por molécula de monómero, así como de

b) 0,05 hasta 20 ppm de iones de cobre II y/o 0,1 hasta 40 ppm de iones de estaño II y/o 0,2 hasta 80 ppm de iones de mercurio II

5.

y, en caso dado, se trabaja en presencia simultánea de ácidos orgánicos u inorgánicos fuertes.

10.

El transcurso de la polimerización, según la presente invención, así como los efectos logrados se pueden considerar como destacadamente sorprendentes. En ninguna forma se podía prever que al emplear ácido oxálico sólo se precisase una adición muy reducida de iones de metal pesado, si, en lugar de hierro, se emplea cobre; respectivamente, mercurio o estaño. El ácido oxá-

15.

lico en ninguna forma frena la polimerización. Además es sorprendente que solo muy determinados iones de metal se puedan combinar con el ácido oxálico para la polimerización, es decir los iones de cobre, mercurio y estaño. Otras sales de

20.

metal pesado no se pueden emplear, ya que en este caso los rendimientos logrados son muy bajos. Al revés resulta sorprendente que con las sales de cobre respectivamente, de mercurio y estaño,

25.

solo se puedan combinar unos ácidos muy determinados, es decir el ácido oxálico y el ácido malónico, mientras que otros ácidos análogos conducen a reacciones muy bajas. También es sorprendente que justamente la combinación de ácido, por una parte, y metal, por otra parte, conduzca a

30.

150



272990

elevadas reacciones y también simultaneamente a productos especialmente termoestables.

- Además se ha mostrado sorprendentemente que la elevada termoestabilidad de los productos,
5. obtenidos según este procedimiento, también se mantiene cuando la polimerización no se efectúa en una caldera libre de metal pesado, por ejemplo, de cristal, esmalte, aluminio, etc.; sino cuando el hierro y otros metales pesados no se
10. han excluido totalmente, es decir, cuando se polimeriza en una caldera de acero VA. Además, pequeñas porciones de iones de hierro, tal y como se pueden arrastrar por ejemplo, por materiales
15. iniciales impuros en el recipiente de polimerización, no perjudican en nada de este procedimiento ni tampoco implican en los límites usuales un empeoramiento de la termoestabilidad.

- El procedimiento según la presente invención es adecuado tanto para la polimerización
20. de nitrilo acrílico solo como también para la copolimerización con otros compuestos vinílicos, tal como éster del ácido acrílico y metacrílico, cloruro vinílico, cloruro vinilidénico, acetato vinílico, estírol, amida acrílica y metacrílica
25. así como ácidos carbónicos insaturados, tal como el ácido acrílico y metacrílico y los ácidos sulfónicos insaturados, tal como por ejemplo, el ácido vinilsulfónico, el ácido estírolsulfónico. Con respecto a los comonomeros, el procedimiento
30. según la presente invención no es crítico. Se pue-



den emplear todos los compuestos vinílicos usuales polimerizables en forma mixta con el nitrilo acrílico.

5. La polimerización misma según la presente invención se efectúa en la forma usual, Como medio de polimerización sirve el agua. Por 100 partes de monómero se emplean 600 - 1000 partes de un agua libre de sal. Las temperaturas de reacción se encuentran entre +5 y 70°; preferentemente entre 30 - 50° C.
10. El valor pH del preparado de polimerización de encuentra entre 2 y 6, preferentemente en un pH de 3 - 4,5. Se gradua con ácido oxálico respectivamente, ácido malónico al valor deseado. También es posible ajustar el valor pH con una combinación de ácido oxálico con ácido malónico ó de ácido oxálico respectivamente, ácido malónico con ácidos minerales adecuados, tal como ácido sulfúrico ó ácido fosfórico ó con ácidos orgánicos fuertes, tal como el ácido alquilo-respectivamente, arilosulfónico. El ácido clorhídrico y el ácido nítrico no son adecuados en combinación con el ácido oxálico respectivamente, malónico.
15. De acuerdo con la invención la cantidad del ácido oxálico respectivamente, ácido malónico empleado se ha de encontrar dentro de los límites de 0.1 mMol hasta 10 mMol por molécula de nitrilo acrílico. Preferentemente se emplean, al utilizar ácido oxálico, 0.1 - 1 mMol, para ácido maló-
- 20.
- 25.
- 30.



272990

nico 0.1 - 3 mMol, cada vez referido a los monome-
ros. Si se emplean cantidades de los dos ácidos
inferiores a 0.1 mMol, baja la termoestabilidad
fuertemente en los polimerizados así obtenidos,

5. mientras que con cantidades mayores se presenta
un empeoramiento del rendimiento respectivamente,
de la velocidad de polimerización.

Como compuestos per son adecuadas las
sales alcalinas así como la sal amónica del áci-
do persulfúrico, así como del ácido perfosfóri-
co.

10. Como compuestos sulfúricos de bajo grado de
oxidación entran en consideración los pirosulfi-
tos alcalinos, tiosulfatos alcalinos y las co-
rrespondientes sales amónicas. Los compuestos per
se emplean en cantidades de 0,3 - 3 % referido a
15. los monomeros a polimerizar, preferentemente 0,4 -
1,5 %. Los medios de reducción se emplean en can-
tidades de 0,3 - 6 %; preferentemente 0,1 - 3 %.
Por lo general se trabaja con aproximadamente un
20. exceso 4 veces molecular del compuesto sulfúrico
reductor.

Como iones de metal pesado entran en
consideración, para el procedimiento según la
presente invención, los iones de cobre II, los io-

25. nes de mercurio II y los iones de estaño II. Los
iones de cobre se emplean en cantidades de 0,05
hasta 20 ppm, preferentemente 0,5 hasta 1,5 ppm,
los iones de mercurio en cantidades de 0,2 hasta
80 ppm, preferentemente 1,0 hasta 3,0 ppm y los
30. iones de estaño en cantidades de 0,1 hasta 40 ppm,



272990

- preferentemente 1,5 hasta 4,5 ppm, cada vez referido a los monómeros empleados. También se pueden emplear mezclas de estos iones, sumándose entonces en forma correspondiente las cantidades. Los
5. iones de metal pesado se agregan convenientemente en forma de sus sales, especialmente de sus sulfatos o nitratos.
- Los iones de hierro no efectúan, en un preparado de polimerización que contenga compuesto per, compuesto sulfúrico de bajo grado de oxidación y ácido oxálico, ni aun en cantidades de
10. 50 ppm y más polimerización práctica alguna. Por otra parte, en el preparado según la presente invención pueden estar presentes iones de hierro
15. hasta unos 50 ppm, sin que ejerzan una influencia perjudicial sobre la polimerización o un empeoramiento de la termoestabilidad de los polimerizados.
- Una serie de otros iones de metal, tal
20. como los iones de platino, rodio, rutenio, wolframio, níquel, cobalto, manganeso ejercen también una polimerización de nitrilo acrílico en presencia de ácido oxálico, pero las velocidades de reacción son muy bajas y los rendimientos obtenidos se encuentran en la mayoría de los casos por debajo del 50 %. Una serie de otros iones de
25. metal pesado, dan, sin embargo, en presencia del sistema Redox y ácido oxálico respectivamente, malónico, buenos rendimientos, tal como los iones
30. de cerio y talio, pero las termoestabilidades de



los polimerizados así obtenidos son malas.

- Si se desea, se pueden emplear también en la ejecución de la polimerización según la presente invención reguladores, tales como mercaptanos alifáticos que contengan un grupo hidroxilico en la vecindad del grupo sulfonidrilico, tal como tioglicol, Pero justamente la ventaja del procedimiento según la presente invención es que, de acuerdo con el mismo, se logran grandes márgenes de los pesos moleculares deseados sin el empleo de reguladores o demás aditivos, variando solamente las cantidades del compuesto per y del componente reductor. Además, en el preparado de polimerización, según la presente invención, pueden estar presentes sales neutras adecuadas, tal como sulfato sódico o potásico, fosfato sódico o potásico, acetato sódico o potásico. Tales aditivos son por lo general sin influencia alguna sobre la termoestabilidad de los polimerizados.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- El procedimiento según la presente invención muestra una serie de ventajas. Se puede realizar en aparatos que contengan hierro. Solo se precisan aditivos muy sencillos en cantidades pequeñas. Se logran buenos rendimientos y se obtienen productos con elevada termoestabilidad.
- 25.

EJEMPLO - 1

- De acuerdo con el presente procedimiento se efectúa la polimerización por ejemplo, en la forma siguiente:
- 30.



En un aparato agitador de unos dos litros de capacidad, provisto de termómetro, embudo goteador y refrigerador al reflujo, se preparan 900 g de agua desalada y 0,32 g de ácido oxálico, de manera que se logre un valor pH de 3,3.

5. Después de agregar 0,737 mg de sulfato de cobre ($\text{Cu SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) se disuelven 1,2 g de persulfato potásico y 2,4 g de piro sulfito sódico en el líquido de reacción calentado a 45° C. Después se vierte por igual, en el plazo de 4,5 horas, la mezcla de 178,2 g de nitrilo acrílico y 9,3 g de éster metílico del ácido acrílico. Después de 1,5 y después de 3 horas se reactiva cada vez con 0,50 g de persulfato potásico y 1,0 g de piro sulfito sódico (ambos disueltos en 75 g de agua desalada cada uno). Terminada la introducción de los monómeros se sigue agitando durante 30 minutos a 40° C, a continuación se filtra y se lava varias veces con agua desalada. El producto se seca a 40° C en vacío (corresponde al ensayo 4 de la tabla siguiente).

En la siguiente serie de ensayos se compara el procedimiento según la presente invención con el estado hasta ahora de la técnica:



272990

Ensayo Nº	Acido Oxálico	Cu ++	Fe ++	Duración: polimeri- zación	Rendi- miento	Valor: K	Indice de color
1	-	-	1 ppm	4,5 h	95 %	90,0	15
2	-	1 ppm	-	4,5 h	96 %	89,3	20
3	58,9 mMol	-	-	18 h	20 %	145	10
4	1 mMol	1 ppm	-	4,5 h	96 %	90,5	4

Los ensayos 1 y 2 de la tabla corresponden a los procedimientos de polimerización usuales, sin ácido oxálico respectivamente, malónico, pero con iones de hierro respectivamente de cobre. Se efectuaron de la manera siguiente:

5.

En un aparato agitador de cristal, provisto de termómetro, embudo goteador y refrigerador al reflujo, de unos 2 litros de capacidad, se preparan 900 g de agua desalada y 15 cm³ de ácido sulfúrico 1-n, de manera que se logre un valor pH de 3,3.

10.

Después de agregar 0,737 mg de sulfato de cobre (Cu SO₄ . 5H₂O) (Ensayo 2) respectivamente 0,935 mg de sulfato de hierro (Fe SO₄ . 7H₂O) (Ensayo 1) se disuelven 0,5 g de persulfato potásico y 1,0 g de piro-sulfito sódico en el líquido de reacción calentado a 45° C. Seguidamente se

15.

272990



- vierte igualmente la mezcla de 178,2 g de nitrilo acrílico y 9,3 g de éster metílico del ácido acrílico en el plazo de 4,5 horas. Después de 1,5 y después de 3 horas se reactiva cada vez con
5. 0,2 g de presulfato potásico y 0,4 g de piro-sulfito sódico (ambos disueltos cada uno en 75 g de agua desalada). Terminada la adición de los monómeros se agita aún ulteriormente durante 30 minutos a 40° C, seguidamente se filtra y se lava
10. varias veces con agua desalada. El producto se seca a 40° C en vacío.

El ensayo 3 corresponde a una elaboración según el ejemplo 1 de la patente USA 2.629.711.

- De la comparación de los ensayos 1 hasta 4 se desprende que el empleo de ión de hierro, respectivamente, cobre, solo se obtienen polimerizados con índices de color malos y, al emplear ácido oxálico, solo unos rendimientos muy reducidos y elevados pesos moleculares. Solo la combinación según la presente invención de ácido oxálico con iones de cobre conduce a elevados rendimientos con valores K determinados e índices de color muy bajos.
- 15.
- 20.

- Para determinar el valor K vease R. Houwink,
25. "Química y Tecnología de los materiales sintéticos" (1956), página 66. La determinación del "Índice de color" se efectúa en la forma que está descrita en la patente alemana 1040242. Aquí indican, por lo tanto, las cifras bajas una buena termoestabilidad.
- 30.



27/10/53

EJEMPLO - 2

En la siguiente serie de ensayos se compara el efecto de distintos iones de metal pesado sobre la polimerización de nitrilo acrílico sólo respectivamente, en mezcla con otros compuestos vinílicos o acrílicos, en presencia de ácido oxálico.

5.

Ensayo N°	Acido oxálico mMol	Ion de metal ppm	Duración de la polimerización Horas	Rendimiento %	Valor K	Indice de color
5	1	Fe ⁺⁺ :5	12	Spuren	-	-
6	1	Fe ⁺⁺ :50	12	15	145	30
7	1	Cu ⁺⁺ :1	4,5	95	92,7	4
8	0,5	Cu ⁺⁺ :1	4,5	97	91,3	4
9	0,25	Cu ⁺⁺ :1	4,5	96	90,1	4-5
10	1	H ⁺⁺ :15	4,5	93	107	6
11	1	Sn ⁺⁺ :6,7	4,5	90	109	5-6

Los ensayos 5 - 11 se efectúan, como indicado en el ensayo 4 (polimerización según la presente invención) teniendo en consideración los datos de arriba. En los ensayos 8 y 9 se ajusta el valor a 3,6 mediante una adición de ácido sulfúrico 1-n.



272980

De la serie de ensayos se desprende claramente que, también con cantidades relativamente altas de iones de hierro, no se logra respectivamente, solo una muy reducida polimerización. Los

5. productos son además termicamente poco estables si se trabaja en presencia de ácido oxálico (ensayos 5-6). Según el procedimiento de la presente invención (ensayos 7-11) se logra una polimerización más rápida completa así como productos termoestables.
- 10.

EJEMPLO → 3.

En la siguiente serie de ensayos se compara el efecto de los distintos ácidos sobre la polimerización de nitrilo acrílico y, en caso dado, otros compuestos vinílicos en presencia de iones de cobre.

15.

Los ensayos se efectúan en principio como el ensayo 4 en el ejemplo 1, pero teniendo en consideración las indicaciones en la tabla siguiente:

20.

15



272990

Ensayo N°	Acido	pH	Cu ⁺⁺ ppm	Rendimiento	Valor K	Indice de color
12	Acido sulfúrico	2,5	0,3	95 %	89,5	25
13	Acido fórmico	2,8	0,3	95 %	88,3	25
14	Acido fórmico	3,0	0,3	93 %	88,8	15
15	SO ₂	2,0	0,9	90 %	91,0	30
16	Acido sulfúrico	3,0	0,9	87 %	112,0	15
17	Acido citrico	3,2	0,9	54 %	122,8	12
18	Acido oxálico	3,5	0,9	95 %	90,3	4
19	Acido málico	4,0	0,9	93 %	91,2	6-8

Esta serie de ensayos se realizó, contrario a los ejemplos anteriores, en una caldera de acero VA.

Se puede apreciar, que en el procedimiento según la presente invención (ensayos 18 y 19) no se presenta un empeoramiento de la termoestabilidad si, en lugar de en recipientes libres de hierro, se trabaja en calderas de acero VA. sin

272600



embargo, si se emplean otros ácidos distintos a los de la invención, entonces se obtienen productos con una termoestabilidad más reducida.

- La termoestabilidad, determinada de acuerdo con el "índice de color", va paralela con el comportamiento de estos polimerizados en la fabricación de soluciones de hilado con, por ejemplo, formamida dimetílica como disolventes, así como con el hilado de tales soluciones y la variación de la tonalidad de color de los hilos bajos los efectos del calor.
- 5.
- 10.

- Así se obtienen del polimerizado según el ensayo 18 libras de blanco puro, que, también después de calentar durante 3 horas a 140° C al aire, están aún casi invariadas. Por el contrario, los polimerizados según el ensayo 12 - 17 dan hilos más o menos amarillentos si se hilan bajo las mismas condiciones de ensayo. Si los hilos se someten al mismo tratamiento térmico se tiñen fuertemente hacia amarillo.
- 15.
- 20.

EJEMPLO - 4

- En una caldera de 40 litros de acero V4A con mecanismo agitador se preparan 24 litros de agua desalada, 27 g de acetato sódico, 400 cm³ de un ácido sulfúrico 1-n y 2,25 g de ácido oxálico. La solución se calienta agitando bien a 45° C, el aire se expulsa de la caldera con nitrógeno y, a continuación, se agrega aún 0,018 g de sulfato de cobre (Cu SO₄ · 5H₂O), 36,0 g de persulfato potásico (en solución acuosa al 0,5 %)
- 25.
- 30.



272990

y 45,0 de piro sulfito sódico (en solución acuosa al 5 %).

- Ahora se deja fluir una mezcla de 4,750 kgs. de nitrilo acrílico y 250 g de éster metílico del ácido acrílico en el plazo de 270 minutos igualmente dentro de la caldera de polimerización. Después de 90 y después de 170 minutos de duración de la reacción se reactiva, cada vez, con una solución de 13,5 g de persulfato potásico y 27,0 g de piro sulfito sódico, cada uno en 2.000 g de agua.
- 5.
- 10.

- Terminada la introducción del monomero se sigue agitando aún durante 30 minutos a 45° C. Se obtienen así 4,630 kg de un polimerizado blanco puro con un valor K 92,2: La termoestabilidad, medida en el ensayo de índice de color, da un valor de 4.
- 15.

EJEMPLO - 5

- En una caldera con agitador, de acero VA, se preparan 2800 cm³ de agua desalada y se calienta a 45° C. Con 0,9 g de ácido oxálico se ajusta a un valor de 3,4. Después de agregar 3 g de persulfato potásico, 6 g de piro sulfito sódico y 0,01 g de sulfato de cobre se dejan fluir simultáneamente 534,6 g de nitrilo acrílico y 27,9 g de éster metílico del ácido acrílico. La entrada está graduada de manera que se termina en el plazo de 250 minutos. Después de 90 y después de 170 minutos se reactiva cada vez con 1,0 g de persulfato amónico y 2,0 g de piro sulfito sódico, cada vez.
- 20.
- 25.
- 30.

272990



en 250 g de agua. Después de 5 horas se obtienen, en un rendimiento del 96 %, un polimerizado blanco puro con un valor K 87,7 y el índice de color 3 - 5.

5.

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 se refiere a una solicitud de patente presentada en Alemania con fecha 15 de diciembre de 1960, nº F 32 761 IVb/39c acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención por 20 años en España: " PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMERIZADOS DE NITRILO ACRILICO "; caracterizándose por lo siguiente:

- 1ª.- Procedimiento para la obtención de polimerizados de nitrilo acrílico con parte predominante de nitrilo acrílico, por polimerización de nitrilo acrílico solo o junto con otros compuestos vinílicos, en medio acuoso, con valores pH de 2 hasta 6 con ayuda de compuestos per, preferentemente persulfatos o perfosfatos, y compuestos del azufre de bajo grado de oxidación, como sistema Redox, caracterizado, porque la po-

272290



limerización se efectua en presencia de

- a) un total de máximo 10 mMol de ácido oxálico y/o ácido malónico por molécula de monómero así como de
5. b) 0,05 hasta 20 ppm de iones de cobre II, y/o 0,1 hasta 40 ppm de iones de estaño II, y/o 0,2 hasta 80 ppm de iones de mercurio II y, en caso dado, se trabaja en presencia simultánea de ácidos fuertes orgánicos o inorgánicos.
- 10.
- 2ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque se emplean 0,1 hasta 5 mMol de ácido oxálico y 0,3 hasta 3 ppm de iones de cobre II por molécula de monómero.
- 15.
- 3ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 2ª, caracterizado porque la polimerización se efectúa en valores pH entre 2,0 y 3,4.
- 20.
- 4ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque como ácidos adicionales se emplean el ácido sulfúrico o fosfórico.
- 25.
- 5ª.- Procedimiento para la obtención de polimerizados de nitrilo acrílico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

272990

15 Dic



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

15 Dic 1949

Madrid,

FARBENFABRIKEN BAYER A.G.

GONZALEZ