

325681



PATENTE DE INTRODUCCION

Your Case No.13.022

325681

*Memoria Descriptiva*

*sobre*

"Procedimiento para la preparación de una solución de un producto de polimerización de acrilonitrilo".

- - - - -

*Solicitante:* AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana, residente en Berdan Avenue, Township of Wayne, Estado de New Jersey, EE. UU. de A.

- - - - -

Esta invención se relaciona en general con un método de preparación de una solución de un compuesto de vinilo polimerizado y más particularmente un producto de polimerización de acrilonitrilo. Específicamente, la invención se relaciona -

5.

325681



- con un método de formación de una solución de un polímero de acrilonitrilo formado principalmente de acrilonitrilo combinado, es decir una proporción preponderante en peso de acrilonitrilo combinado en la molécula polímera. Expuesto en líneas generales, el nuevo método de nuestra invención comprende la dispersión de tal polímero, preferiblemente un producto de polimerización de acrilonitrilo que contiene un promedio del 85% por lo menos en peso de acrilonitrilo combinado, en agua que contiene una sal soluble en la misma, que produce iones elevadamente hidratados en una solución acuosa, por ejemplo un tiocianato soluble en agua y específicamente tiocianato sódico o cálcico. La cantidad de la citada sal que se encuentra presente en el agua cuando el polímero es dispersado en la misma es inferior a la concentración crítica requerida a fin de formar una solución que disuelva al polímero. A la dispersión resultante se añade luego una cantidad adicional de la misma sal, siendo su cantidad y concentración tales que después de añadir la citada sal (en forma sólida o en forma de una solución acuosa concentrada o pasta) a dicha dispersión, la concentración de la citada sal en la mezcla resultante es superior a la concentración crítica de sal requerida a fin de disolver en ella el polímero antes mencionado.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.

Se sabía antes de nuestra invención que podían producirse soluciones de varios polímeros de vinilo, incluyendo productos de polimerización de acrilonitrilo, disolviendo el polímero de vi

325681

- 3 -



- nilo en una solución acuosa concentrada de una sal - soluble en agua que produzca iones elevadamente hidratados en solución acuosa. Tales soluciones se describen en la patente de Rein nº 2.140.921. Se sabía también anteriormente que podían producirse soluciones claras de un polímero de acrilonitrilo conteniendo por lo menos un 85% en peso de acrilonitrilo combinado, mezclando tal polímero en forma finamente dividida con un disolvente dotado de un notable poder de disolución para el polímero a una elevada temperatura, mientras se mantenía el polímero en forma de partículas disgregadas, por ejemplo enfriando el disolvente a 0-15°C y calentando seguidamente la masa a una temperatura a la que el citado disolvente disuelve el polímero de acrilonitrilo. Otro método anterior de producción de soluciones de una resina de vinilo soluble en acetona disuelta en un disolvente volátil, se describe en la patente nº 2.413.758 e implica el mezclado de la resina de vinilo finamente dividida con el disolvente, mientras se mantiene la mezcla resultante a una temperatura inferior a aquélla a la que se produce una rápida solvatación de la resina por el disolvente. De este modo, se forma una suspensión que contiene partículas de resina que han sido penetradas, pero no disueltas, por el disolvente; seguidamente, se incrementa la temperatura de la mezcla por lo menos a 20°C mientras se agita aquélla, como resultado de lo cual se incrementa la capacidad de disolución del disolvente respecto a la resina y se produce una solución resinosa sustancialmente li-
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.

325681



bre de partículas de resina.

- Un método que hemos empleado anteriormente en la formación de soluciones de acrilonitrilo polímero o copolímero disuelto en una solución acuosa concentrada de un tiocianato soluble en agua, o sal similar de la clase general anteriormente descrita, ha consistido en añadir el producto de polimerización de acrilonitrilo pulverizado y seco a una solución enfriada (0 a  $-10^{\circ}\text{C}$ ) de la sal soluble en agua con tan rápida agitación que el polímero o copolímero sea rápidamente dispersado en forma de partículas antes de que empiecen a dilatarse y a disolverse. Si esta misma adición del producto de polimerización del acrilonitrilo se efectúa en la misma solución acuosa de la sal soluble en agua mientras la solución se mantiene a temperatura ambiente o superior, ocurre frecuentemente que el acrilonitrilo polímero o copolímero forma bolas y grumos que se disuelven lentamente. Esto presenta evidentes desventajas, que incluyen el hecho de requerirse unos periodos de agitación mucho más prolongados a fin de disolver el producto de polimerización del acrilonitrilo. Además, el método requiere el uso de refrigeración a fin de reducir la temperatura de la solución acuosa de la sal soluble en agua, incrementándose así el costo de formación de la solución del acrilonitrilo polímero o copolímero.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

La presente invención se basa en nuestro descubrimiento de que las soluciones de un polímero de acrilonitrilo (homopolímero, copolímero

30.

325681

- 5 -



- o interpolímero) pueden producirse fácil y económica-  
mente siguiendo el procedimiento brevemente descrito  
en el primer párrafo de esta descripción y con mayor  
detalle más adelante. Entre las ventajas de la in-  
vención, pueden mencionarse las siguientes:
5. 1.- Se asegura una capacidad supe-  
rior de producción con el mismo equipo generalmente  
empleado.
  - 2.- No se requiere refrigeración.
  10. 3.- No se requiere ningún equipo  
especial para cargar el polímero o copolímero en el  
equipo de disolución, tal como un alimentador vibra-  
torio.
  15. 4.- Se reduce al mínimo el peli-  
gro de una solución incompleta del producto de poli-  
merización del acrilonitrilo.
  20. 5.- La cantidad de aire que se in-  
troduce en la solución en forma de burbujas durante  
el proceso de disolución se mantiene en el mínimo, -  
facilitándose y simplificándose así la subsiguiente  
desaireación de la solución y reduciéndose al mínimo  
la acción del oxígeno sobre el producto de polimeri-  
zación disuelto.
  25. 6.- El tiempo de mezclado a fin de  
disolver el producto de polimerización del acriloni-  
trilo es materialmente reducido, por ejemplo a la mi-  
tad aproximadamente del que se requería anteriormen-  
te.
  30. En la práctica de nuestra invej-  
ción, existen dos operaciones principales para la pro



- ducción de la solución del polímero de acrilonitrilo. La primera es la adición del producto de polimerización del acrilonitrilo a una solución acuosa de una sal soluble en agua que produce iones elevadamente -
5. hidratados en una solución acuosa, siendo insuficiente la concentración de esta sal en el agua para producir una solución que disuelva al producto de polimerización del acrilonitrilo; y en segundo lugar, la adición de otra cantidad de la misma sal soluble en agua,
10. en una forma adecuada, a la suspensión del acrilonitrilo polímero o copolímero, empleando una cantidad y una concentración de la citada sal que sean suficientes para formar una solución final que disuelva al producto de polimerización del acrilonitrilo. La
15. mezcla de polímero de acrilonitrilo y solución salina es agitada luego hasta que se ha obtenido una solución sustancialmente completa del primero en la última. Este método permite la dispersión uniforme del producto de polimerización del acrilonitrilo en un
20. material no disolvente del mismo, puesto que la cantidad de la sal soluble en agua presente en esta última es inferior a la concentración crítica requerida para formar una solución que disuelva al polímero de acrilonitrilo.
25. El producto de la polimerización puede introducirse de cualquier manera conveniente - en el agua que contiene la concentración inferior de la sal soluble en agua, no teniendo lugar ninguna solución del polímero en la misma hasta que se haya
30. añadido una cantidad adicional de la misma sal en for

325681 - 7 -



- ma de sólido o como solución acuosa concentrada o pasta de la misma. Por consiguiente, la desintegración de los aglomerados se efectúa simplemente por medio mecánico, como mediante el uso de un agitador. Esta
5. técnica elimina la necesidad de usar un alimentador vibratorio u otro medio mecánico para disociar parcialmente los aglomerados, o de enfriar el medio líquido a fin de reducir el ritmo de solución del polímero de acrilonitrilo en el mismo. Este medio de
10. dispersión asegura el que los aglomerados no formen contacto con el disolvente del polímero de acrilonitrilo; por consiguiente, existen pocas posibilidades de que se encuentre presente polímero sin disolver en la solución final.
15. Ordinariamente, una agitación de una hora aproximadamente, después de la adición de la sal concentrada (en estado sólido o en solución acuosa concentrada o en forma de pasta) a la suspensión del polímero, proporciona una solución libre de
20. polímero sin disolver, lo que representa aproximadamente la mitad o menos del tiempo hasta ahora requerido para disolver un producto de polimerización de acrilonitrilo en una solución acuosa concentrada de las sales solubles en agua anteriormente descritas,
25. aún cuando tal solución salina haya sido enfriada a una temperatura baja, por ejemplo de  $-10$  a  $+10^{\circ}\text{C}$ , a fin de reducir al mínimo la formación de aglomerados.
30. De acuerdo con el procedimiento preferido, la solución de la sal soluble en agua de concentración inferior es desaireada mediante vacío



- antes de la adición del polímero de acrilonitrilo a la misma, añadiéndose luego el polímero a la solución salina desaireada, seguido de la aplicación de vacío durante varios minutos, antes de iniciarse la agitación. El resto de la sal soluble en agua, preferiblemente en forma de una solución acuosa concentrada de la misma, se añade también preferiblemente bajo vacío de manera que en el momento en que empieza a producirse la solución, quede muy poco aire en el contenido del recipiente en que se efectúa la solución, o por encima de dicho contenido. Ventajosamente, se mantiene un alto grado de vacío, por ejemplo un vacío que corresponda a 29 pulgadas de mercurio, sobre la caldera o dispositivo de mezclado en todo momento desde este punto a lo largo del procedimiento, eliminándose así rápidamente el aire. En el momento en que se completa la solución del producto de polimerización, la solución es casi clara y contiene a lo sumo una -pequeñísima cantidad sóloamente de aire finamente disperso en la misma, pero ninguna espuma. El grado total de vacío que puede aplicarse por el particular sistema (por ejemplo 29 pulgadas de mercurio) puede aplicarse entonces a la solución en el tanque de almacenamiento inmediatamente después de la filtración de aquélla.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.

La temperatura de la mezcla antes y durante la disolución del polímero de acrilonitrilo puede variarse considerablemente, según se desee o requieran las condiciones, por ejemplo dentro del orden de 0 a 100°C. No parece obtenerse ninguna ven

- 30.



- taja particular con el uso de temperaturas inferiores a la ambiente, es decir de 20 a 30°C aproximadamente. Como se ha indicado anteriormente, el uso, de tales temperaturas bajas presenta la desventaja de que requiere refrigeración, aumentando así el costo del procedimiento. Con temperaturas crecientes superiores a la temperatura ambiente, puede producirse en ciertos casos una decoloración indeseada del polímero de acrilonitrilo. Por consiguiente, cuando se desea un color óptimo del polímero o de las fibras producidas -
5. con él, es preferible mantener la mezcla a una temperatura del orden de 20 a 30 ó 40°C aproximadamente. Como durante la disolución del polímero se produce -
10. calor, principalmente como resultado de la agitación mecánica, es a veces deseable mantener la temperatura en el deseado punto bajo usando un recipiente de mezclado provisto de camisa y pasando agua refrigerante a través de ésta, mientras se está agitando la -
15. mezcla para disolver el polímero.
20. La decoloración del polímero o de su solución puede reducirse más al mínimo, si se desea, efectuando las operaciones de mezclado y disolución mientras se mantiene una atmósfera de un gas inerte (por ejemplo nitrógeno, dióxido de carbono, gases de chimenea, monóxido de carbono, helio, argón,
25. etc.) sobre la superficie de la masa líquida a fin de evitar o reducir al mínimo la cantidad de aire -
30. que se introduce en la solución.
- De acuerdo con una versión preferida de la invención, el polímero de acrilonitrilo -

325681



- se encuentra en forma húmeda (aunque pueda parecer re-  
lativamente seco al tacto) cuando se incorpora en la  
solución acuosa de la concentración relativamente ba-  
ja de sal soluble en agua del tipo usado en la prác-  
tica de nuestra invención, por ejemplo un tiocianato  
soluble en agua, dispersándose así el polímero en la  
citada solución. Más particularmente, es preferible  
que el polímero lleve asociada una cantidad sustan-  
cial de agua, por ejemplo del 20 al 50% aproxima-  
damente, por peso del conjunto, de agua. Cuando el po-  
límero de acrilonitrilo se encuentra en esta forma,  
se dispersa más fácilmente en la solución salina de-  
bido al hecho de que es más fácilmente humedecido por  
la citada solución y por consiguiente no tiende a -  
formar bolas o grandes aglomerados que requieren una  
prolongada agitación a fin de disociarlos en trozos  
más pequeños y humedecerlos eficazmente. Como pueden  
emplearse terrones húmedos o particular finamente di-  
vididas del polímero de acrilonitrilo con notable -  
ventaja, esto representa un considerable beneficio -  
económico, debido al hecho de que es innecesario se-  
car el polímero de acrilonitrilo producido por polime-  
rización en solución o emulsión acuosa de acriloni-  
trilo monómero o una mezcla de monómeros copolimeriza-  
ciones que incluya principalmente acrilonitrilo, en  
peso. El producto de la polimerización del acriloni-  
trilo es separado de la fase acuosa, como por filtra-  
ción, centrifugación, etc., ajustándose y seleccio-  
nándose de tal manera las condiciones y el equipo em-  
pleados que se obtenga una masa de prensa o centrifu

325681



gadora que contenga la cantidad deseada de agua. Esta masa puede fragmentarse y cernerse para producir un material finamente dividido adaptado para su fácil dispersión en la solución salina.

5. Se entenderá naturalmente que el uso de polímero de acrilonitrilo seco o de polímero que contenga cantidades de agua de hasta el 20% ó más del 50%, no queda eliminado. Sin embargo, como se ha indicado anteriormente, cuando el polímero lleva asociado con él materialmente menos del 20%, por peso del conjunto, de agua, existe una mayor dificultad para formar una dispersión uniforme del polímero en la solución salina en un espacio de tiempo razonable; y cuando el polímero lleva asociado materialmente más del 50%, por peso del conjunto, de agua, esta proporción puede hacerse que la dispersión contenga más agua de la deseada debido a la particular concentración de la sal o solución salina o pasta a añadir ulteriormente, y a la particular concentración de sal requerida en la solución final.

20. Nuestra invención es aplicable a la producción de soluciones de compuestos de vinilo polimerizados, más particularmente compuestos polivinilos de la clase descrita en la patente de Rein número 2.140.921, y especialmente en la formación de soluciones de un polímero de acrilonitrilo formado principalmente (es decir, formado principalmente en peso) por acrilonitrilo. El polímero o copolímero de acrilonitrilo, y más particularmente acrilonitrilo homopolímero o un copolímero termoplástico de acrilonitri

325681

19 ABR. 1950



- lo, se prepara de acuerdo con métodos actualmente -  
 bien conocidos de los expertos en el arte. En la -  
 preparación de los copolímeros, se emplea generalmen-  
 te una mezcla de monómeros que comprendan principal-
5. mente, es decir con una proporción preponderante en peso, acrilonitrilo, a fin de obtener un producto de polimerización de acrilonitrilo o polímero (incluyendo un copolímero o interpolímero) formado principal-  
 10. mente, en peso, por acrilonitrilo. Ordinariamente, la mezcla monómera contiene sustancialmente más del 50% en peso de acrilonitrilo, por ejemplo del 55 al 99,5%. Ejemplos ilustrativos de monómeros que pueden copolimerizarse con acrilonitrilo, aisladamente o en combinación con uno o más comonómeros, para for-  
 15. mar un copolímero, más particularmente un copolímero termoplástico, son los compuestos que contienen un solo grupo  $CH_2 = C <$ , por ejemplo los ésteres vini-  
 los y especialmente los de ácidos monocarboxílicos a lifáticos saturados, por ejemplo acetato de vinilo,  
 20. propionato de vinilo, butirato de vinilo, valerato de vinilo, caproato de vinilo, etc.; ácidos acrílicos y alcacrílicos (por ejemplo metacrílico, etacrílico, etc.) y ésteres y amidas de tales ácidos (por ejemplo, acrilatos y metacrilatos metílicos, etílicos, propílicos, butílicos, etc., acrilamida, meta-  
 25. crilamida, acrilamidas, metacrilamidas, etc., N-metílicas, N-etílicas, N-propílicas, N-butílicas, etc.); metacrilonitrilo y otros acrilonitrilos sustituidos con hidrocarburos; y otros numerosos compuestos vini-  
 30. licos, acrílicos y otros que contengan un solo grupo

325681<sup>-13-</sup>



5.  $\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$  que sean copolimerizables con acrilonitrilo para producir copolímeros termoplásticos. También pueden copolimerizarse con acrilonitrilo los ésteres alquílicos de ácidos policarboxílicos alfa, beta-insaturados, para formar copolímeros útiles en la práctica de la presente invención, por ejemplo los ésteres dimetílicos, etílicos, propílicos, butílicos, etc., de ácidos maleico, fumárico, citracónico, etc. Otros ejemplos se indican, por ejemplo, en la patente de Kroppa y colaboradores, número 2.534.717.

15. Un método adecuado de polimerización del acrilonitrilo monómero o mezcla de monómeros es en una solución acuosa o una emulsión usando un catalizador de polimerización adecuado, por ejemplo persulfato amónico. Sin embargo, pueden emplearse también otros métodos de polimerización. El polímero o copolímero de acrilonitrilo puede ser de cualquier peso molecular adecuado, pero ordinariamente será del orden de 15.000 a 300.000 ó más, calculado a partir de mediciones de viscosidad usando la ecuación de Staundinger (referencia: patente estadounidense nº 2.404.713).

20. Las sales solubles en agua usadas en la práctica de nuestra invención son las que producen iones elevadamente hidratados en una solución acuosa, de las cuales se ofrecen numerosos ejemplos en la citada patente de Rein nº 2.140.921. Tales sales incluyen sales orgánicas, así como sales inorgánicas (metálicas), por ejemplo los cloruros, bromuros, yoduros, tiocianatos, percloratos y nitratos.



- Ejemplos más específicos de tales sales inorganicas solubles en agua son el cloruro de cinc, cloruro de calcio, cloruro de litio, bromuro de cadmio, yoduro de cadmio, tiocianato de sodio, tiocianato de cinc,
5. perclorato de aluminio, perclorato de calcio, nitrato de calcio, nitrato de cinc, etc. Otros ejemplos de sales solubles en agua que producen iones elevadamente hidratados en una solución acuosa son el tiocianato de guanidina, los tiocianatos de guanidina -
10. mono-(alquil-inferior)-sustituídos y tiocianatos de guanidina di-(alquil-inferior)sustituídos simétricos y asimétricos. Estas últimas soluciones salinas que contienen acrilonitrilo polímero o copolímero disuelto se describen más detalladamente y se reivindican específicamente en la patente de Cresswell, nº 2.533.224,
15. concedida el 12 de diciembre de 1950.

- El término "concentración crítica", tal como se emplea aquí y en las adjuntas reivindicaciones con referencia a la concentración de la sal en
20. el agua que se requiere para formar una solución acuosa que disuelva al polímero de acrilonitrilo a la temperatura de operación elegida, se usa de acuerdo con las definiciones ordinarias por el diccionario de las palabras que constituyen el término. En otras
25. palabras, significa la concentración por debajo de la cual el producto de polimerización del acrilonitrilo es sustancialmente insoluble a la temperatura de operación elegida, y por encima de la cual es sustancialmente soluble a la misma temperatura de operación.
30. Esta concentración varía evidentemente con la sal par

325681

- 15 -



particular que se emplee.

A fin de que los expertos en el arte puedan comprender mejor el modo de poner en práctica la presente invención, se ofrecen los siguientes ejemplos a título ilustrativo y en modo alguno limitativo. Todas las partes y porcentajes son en peso.

5.

EJEMPLO 1

Se dispersaron con rápida agitación

10. 194 partes de una masa copolímera húmeda y granulada constituida por un 27,7% de agua y un 72,3% de un copolímero de acrilonitrilo obtenido por copolimerización de un 95% de acrilonitrilo y un 5% de acrilato metílico, en 641 partes de una solución acuosa al 43,5% de tiocianato cálcico a 25°C aproximadamente -
15. (el peso molecular medio del copolímero, determinado mediante mediciones de la viscosidad de una solución de dimetil formamida, usando la ecuación de Staudinger, descrita por ejemplo en la patente estadounidense número 2.404.714, era de 77.000). Resultó una -
20. suspensión diluida y homogénea, siendo las partículas mayores de copolímero aproximadamente del tamaño de una cabeza de alfiler.

- Mientras se continuaba agitándose rápidamente, se añadieron 1165 partes de una solución acuosa al 55,9% de tiocianato cálcico a la suspensión anteriormente descrita. La viscosidad aumentó pronto y se redujo la agitación a una velocidad -
25. lenta. Después de agitar durante 2 horas a una velocidad lenta y a una temperatura de 20°C aproximadamente,
30. la solución del copolímero pareció completarse.

Mediante el anterior procedimiento, el tiempo de agitación es muy inferior y la cantidad de aire en la solución es también mucho menor que cuando se emplean otras técnicas conocidas para

5. disolver el producto de polimerización del acrilonitrilo en una solución acuosa de una sal soluble en agua que produzca iones altamente hidratados en solución acuosa, por ejemplo tiocianato cálcico.

EJEMPLO 2

10. Se repitió el ejemplo 1, pero usando un 100% de acrilonitrilo homopolímero en lugar de un copolímero de acrilonitrilo y acrilato metílico. Se obtuvieron resultados similares.

EJEMPLO 3

15. Se dispersaron con rápida agitación 194 partes de la misma masa copolímera húmeda y granulada empleada en el ejemplo 1, en 1.010 partes de una solución acuosa al 30% de cloruro de cinc a 25°C aproximadamente. En este caso también, resultó una suspensión diluída y homogénea, siendo las
20. partículas mayores del copolímero del tamaño de una cabeza de alfiler.

- Mientras se continuaba la rápida agitación, se añadieron 796 partes del cloruro de
25. cinc a la suspensión anteriormente descrita. La viscosidad incrementó pronto y se redujo la agitación a una velocidad lenta. Después de agitar durante una hora a una velocidad lenta, la solución del copolímero pareció completada y por consiguiente se interrumpió la agitación.
- 30.

325681

- 17 -



EJEMPLO 4

5. Se dispersaron 194 partes de la misma masa copolímera húmeda y granulada empleada en el ejemplo 1 con rápida agitación en 1196 partes de una solución acuosa al 50% de tiocianato de guanidina a 25°C aproximadamente. Como en los ejemplos anteriores, resultó una suspensión diluída y homogénea, siendo las partículas mayores del copolímero aproximadamente del tamaño de una cabeza de alfiler.
10. Mientras se continuaba agitándose rápidamente, se añadieron 610 partes de tiocianato de guanidina a la suspensión y se calentó la mezcla a 40°C. Resultó una solución diluída, clara y libre de aire al alcanzar la mezcla esta temperatura. Después de agitar adicionalmente a 40°C, la viscosidad de la solución aumentó hasta la consistencia de la melaza. No había casi ningún aire en la solución cuando el copolímero se hubo disuelto por completo y el tiempo de agitación fué muy inferior al requerido cuando se emplean técnicas de mezclado convencionales.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 5

25. Se repite el ejemplo 4, pero se emplea un 100% de acrilonitrilo homopolímero en lugar de un copolímero de acrilonitrilo y acrilato de metilo. Se obtienen resultados similares.

EJEMPLO 6

30. Se cargaron 8.100 partes de una solución acuosa al 57,6% de tiocianato sódico en una caldera de mezclado equipada con un agitador capaz -



- de 96 rpm (elevada velocidad) aplicado, todavía sin agitación, durante 10 minutos, y de 48 rpm (baja velocidad). La solución fué agitada a elevada velocidad y, mientras se agitaba, se añadieron 3.590 partes de agua. Mientras se continuaba la agitación a elevada velocidad, se aplicó un vacío a la caldera. -
5. Cuatro minutos después de la aplicación del vacío, - se interrumpió la agitación. Después de mantener el vacío sobre el contenido en reposo de la caldera du-
10. rante otros 6 minutos, se suprimió aquel y se añadieron sin agitación 6.030 partes de terrón de copolímero de acrilonitrilo húmedo-alcohol alilo. El terrón de copolímero húmedo estaba formado aproximadamente por un 29,4% de agua y un 70,6% aproximadamente de un copolímero obtenido por copolimerización de una mezcla de un 90% aproximadamente de acrilonitrilo y un 10% de alcohol alilo. El peso molecular medio de este copolímero, calculado mediante mediciones de viscosidad empleando la ecuación de Staudinger, era
15. de 68.900 aproximadamente. Se aplicó un vacío a la resultante mezcla heterogénea, sin agitación, durante 6 minutos. Seguidamente, se inició una elevada -
20. agitación y se continuó, acompañada de la aplicación de vacío, durante 5 minutos.
25. A la suspensión acuosa de copolímero se añadieron luego 27.300 partes de una solución acuosa al 57,6% de tiocianato sódico durante un periodo de 5 minutos, mientras se continuaba la agitación y la aplicación de vacío. Después de la adición
30. de toda la solución acuosa de tiocianato sódico, se

325681



- continuaron la agitación a elevada velocidad y el vacío durante otros 11 minutos. Luego se redujo la agitación a una baja velocidad (48 rpm del agitador) y se continuó a esta velocidad, mientras se aplicaba vacío, durante otros 50 minutos. Resultó una solución homogénea del copolímero. Esta solución, que contenía un 9% de copolímero de acrilonitrilo y alcohol alilo, fué filtrada y luego almacenada bajo vacío durante 23,5 horas en un tanque cilíndrico horizontal, antes de hilar fibras a partir de ella.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 7

- Se repite el ejemplo 6, pero se emplea un 100% de acrilonitrilo homopolímero en lugar de un copolímero de acrilonitrilo y alcohol alilo. Se obtienen resultados similares.
- 15.

EJEMPLO 8

- (a) Solución de material de tiocianato sódico en agua, con un 57,3 a un 57,7% de SCNNa.
- (b) Agua.
- (c) Producto húmedo de polimerización de acrilonitrilo, específicamente un terrón húmedo de un copolímero del 95% de acrilonitrilo y el 5% de acrilato de metilo, con un peso molecular medio de 73.000 aproximadamente.
- 20.
- (d) Solución de material de tiocianato sódico, en agua, con el 57,3 al 57,7% de SCNNa.
- 25.
- La composición (a) se carga en la caldera de mezclado con agitación a elevada velocidad, seguido de (b), que consta de todo el agua que ha de añadirse como tal a la carga. La composición (a) es
- 30.

325681



- una cantidad de tiocianato sódico acuoso que producirá con (b) una solución al 40%, concentración que es insuficiente para disolver el producto de la polimerización. Se aplica un vacío de 29 pulgadas a la solución mientras se agita todavía y al cabo de 5 -
5. minutos se interrumpe la agitación, manteniéndose el vacío durante 10 minutos más. Luego se interrumpe el vacío y se añade (c) de cualquier manera conveniente, sin agitación. Se aplica de nuevo el vacío y luego
10. se inicia una gitación a elevada velocidad. Al cabo de 2 minutos se añade (d) a la resultante suspensión durante un período de 3 minutos por lo menos, con - aplicación todavía del vacío y de la elevada agitación. Diez minutos después, la agitación se efectúa
15. a baja velocidad y se continúa durante otros 50 minutos. En este momento, la carga está lista para filtrarse y almacenarse en el tanque, donde es desaireada mediante vacío como preparación al hilado.

- La cantidad de (d) que se añade a
20. la suspensión es tal que produzca una composición - acuosa de tiocianato sódico que disuelva al producto de la polimerización del acrilonitrilo, preferiblemente una cantidad tal que forme con los otros ingredientes una solución acuosa al 50% de tiocianato
25. sódico. La cantidad de (c) es preferiblemente tal - que produzca una solución final que contenga aproximadamente un 9,5% de producto de polimerización del acrilonitrilo. Cuando se usan las cantidades preferidas de (c) y (d), la solución hilable final conten
30. drá aproximadamente un 9,5% del producto de polime-



325681

- rización del acrilonitrilo (cuando el peso molecular medio es de 73.000 aproximadamente) y un 45,25% aproximadamente de tiocianato sódico y un porcentaje igual de agua. Al ser superior o inferior el peso molecular del producto de la polimerización, su concentración en la solución acuosa de tiocianato variará normalmente algo respecto al porcentaje anteriormente señalado, a fin de proporcionar una solución de hilado de una viscosidad deseada.
- 5.
10. EJEMPLO 9
- Se carga en una caldera de mezcla do equipada con agitador a elevada velocidad, una solución acuosa de tiocianato sódico, más particularmente 7,57 kg de una solución acuosa al 57,7% de tiocianato sódico y suficiente agua (3,35 kg) para formar una solución al 40%, que es una concentración insuficiente para disolver el producto de polimerización del acrilonitrilo. Se agita la solución y se aplica un vacío de 29 pulgadas de mercurio durante 5 minutos,
- 15.
20. después de lo cual se interrumpe la agitación. Diez minutos más tarde se suprime el vacío y se añade sin agitación 6,45 kg de un terrón húmedo (66,2% de sólidos) de un producto de polimerización de acrilonitrilo, más particularmente un copolímero del 95% de acrilonitrilo y el 5% de acrilato de metilo. Se vuelve a aplicar el vacío y al cabo de 10 minutos se inicia la agitación a elevada velocidad. Después de 2 minutos, se añaden 27,63 kg de una solución acuosa al 57,7% de tiocianato sódico durante un periodo de 3 minutos por lo menos, mientras se agita la carga ba-
- 25.
- 30.



jo vacío. Se reduce la velocidad de agitación a los 10 minutos y luego se continúa la agitación hasta que se ha disuelto todo el copolímero, lo que ordinariamente tiene lugar en unos 50 minutos. Luego se filtra la solución y se almacena bajo vacío hasta que se hiela en fibras.

De una manera tal como la anteriormente descrita con particular referencia a la producción de soluciones de un compuesto vinilo polimerizado, y más particularmente soluciones de un producto de polimerización de acrilonitrilo (homopolímero, copolímero o interpolímero), en una solución acuosa - concentrada de una sal soluble en agua que produzca iones elevadamente hidratados en una solución acuosa, pueden formarse soluciones similares de otros productos de polimerización que no sean solubles en una solución acuosa u otra de un compuesto a una concentración, pero que sean solubles en una solución del mismo compuesto a una concentración diferente.

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, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA SOLUCION DE UN PRODUCTO DE POLIMERIZACION DE ACRILONITRI

325681<sup>-23</sup> -

19 ABR



10"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- Procedimiento para la preparación de una solución de un producto de polimerización de acrilonitrilo que contiene un promedio del - 35% por lo menos en peso de acrilonitrilo combinado, caracterizado porque comprende la dispersión del citado polímero en agua que contiene un tiocianato soluble en la misma, siendo la cantidad del referido tiocianato presente en el agua inferior a la concentración crítica requerida para formar una solución -
10. que disuelva al citado producto de polimerización; - la adición a la dispersión resultante de una solución acuosa del mismo tiocianato soluble en agua, siendo, tales la cantidad de dicha solución y la concentración
15. del tiocianato en la misma que, después de añadir dicha solución a la citada dispersión, la concentración del mencionado tiocianato en la mezcla resultante sea superior a la concentración crítica de tiocianato requerida para disolver el citado producto de
20. polimerización en ella; y la agitación del mencionado producto de polimerización en la solución de tiocianato así producida, hasta que se disuelva en ella.
25. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tiocianato soluble en agua es tiocianato sódico.
30. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende la formación de una solución de un polímero de acrilonitrilo formado principalmente por acrilonitrilo combinado, y en el que el polímero es disuelto, en la solu-



- ción final, en una solución acuosa concentrada de una sal soluble en agua que produce iones elevadamente - hidratados en una solución acuosa, adicionándose dicho polímero a agua que contiene a la citada sal mien
5. tras el polímero, antes de añadirse a aquélla, lleva asociado del 20 al 50%, por peso del conjunto, de - agua, conteniendo entonces el líquido resultante acuso una concentración de dicha sal que es superior a la concentración crítica de sal requerida para disol
10. ver el citado polímero en aquél.
- 4<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivin-  
dicación 1, caracterizado porque el copolímero de -  
acrilonitrilo es un copolímero de acrilonitrilo y -  
acrilato de metilo.
15. 5<sup>a</sup>.- Procedimiento según la rei-  
vindicación 1, caracterizado porque el copolímero de  
acrilonitrilo es un copolímero de acrilonitrilo y al  
cohol alílico.
20. 6<sup>a</sup>.- Procedimiento según la rei-  
vindicación 1, caracterizado porque el polímero de  
acrilonitrilo es acrilonitrilo homopolímero.
- 7<sup>a</sup>.- Procedimiento según la rei-  
vindicación 1, caracterizado porque el tiocianato so  
luble en agua es tiocianato sódico.
25. 8<sup>a</sup>.- Procedimiento según la rei-  
vindicación 1, caracterizado porque el tiocianato so  
luble en agua es tiocianato cálcico.
- 9<sup>a</sup>.- Procedimiento para la prepa-  
ración de una solución de un producto de polimeriza-  
ción de acrilonitrilo; tal y como queda sustancialmen
- 30.

