

3258

PATENTE DE INTRODUCCION

Ref: Your Case No. 19.982.

325882



## *Memoria Descriptiva*

*sobre*

"Procedimiento de polimerización de acrilonitrilo en presencia de un ácido fuerte".

=====

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

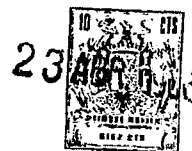
=====

El presente invento se refiere a un procedimiento para preparar polímeros del tipo poli-acrilonitrilo que poseen grados de blancura y una estabilidad de color mejoradas.

5. Sabido es que en la polimerización del acri-

325882

- 2 -



lonitrilo en un medio o una emulsión acuosa, la reacción de polimerización puede llevarse fácilmente a la temperatura ambiente con el catalizador Redox ácido clórico-ácido sulfuroso y/o ácido hidrosulfuroso empleado como iniciador de polimerización.

5. Se han realizado numerosos trabajos y se han publicado respecto a la reacción entre el ión clorato y el ión sulfito y es evidente que los principales investigadores parecen aportar su caución a la teoría básica según la cual la reacción de oxidación-reducción entre el ácido clórico y el ácido sulfuroso tiene lugar con una relación molar de 1 a 3. Por esta razón, cuando se utiliza un sistema catalítico constituido por ácido clórico y ácido sulfuroso como iniciador de la polimerización del acrilonitrilo o la copolimerización del acrilonitrilo con uno o varios compuestos etilénicos no saturados, se ha comprobado la mayoría de las veces que dichos ácidos se emplean en la proporción molar de 1 a 3. Incluso apartándose de dicha proporción molar, las desviaciones se sitúan únicamente en el límite de 1 a 2-6.

10. Así, cuando se emplea el iniciador Redox en la forma ya descrita, puede polimerizarse o copolimerizarse el acrilonitrilo, según el caso, en un medio acuoso a una temperatura relativamente baja, por ejemplo de 20 a 70°C, siendo evidente la ventaja de tal disposición cuando la reacción se conduce a escala comercial. Los polímeros del tipo poliacrilonitrilo que pueden obtenerse de la forma mencionada anteriormente son realmente blancos y sin coloración apreciable, pero cuando los polímeros se transforman en productos diversos tales como materia-

15.

20.

25.

30.

325882

- 3 -



23 ABR 1968

les textiles, películas y similares, el blanco de estos productos no es necesariamente tan elevado como se desea.

5. En una patente U.S.A. nº 3.023.371 de 3 abril 1962, se describe un procedimiento para la producción de polímeros del tipo poliacromitrilo que poseen un grado de blancura mejorado con ayuda de un iniciador del tipo descrito anteriormente, donde la proporción molar de un compuesto suministrador de iones clorato a un compuesto suministrador de iones sulfito es 1 a 10.

15. Los polímeros o copolímeros que pueden producirse según la patente U.S.A. mencionada, o diversos artículos y fibras obtenidos a partir de éstos pueden poseer un grado de blancura satisfactorio, pero no resultan suficientemente resistentes a las condiciones de blanqueo comercial o a las soluciones alcalinas calientes. Como ejemplo de las condiciones de blanqueo comercial mencionadas anteriormente, las que se utilizan generalmente en el Japón figuran en la tabla I, dada mas adelante.

20. El procedimiento indicado completa un ciclo de blanqueo, pero en la práctica actual, los materiales textiles se someten a cierto número de ciclos de blanqueo durante su servicio, teniendo como resultado que los materiales textiles se hacen cada vez más severamente decolorados.

25. Según el presente invento, se ha encontrado un procedimiento para preparar polímeros o copolímeros de acrilonitrilo, y diversas fibras, películas y otros artículos obtenidos a partir de éstos, cada uno de los cuales posee mejores grados de blancura y de estabilidad

30.

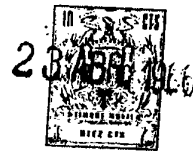
325882 - 4 -



de color.

Así, el presente invento se caracteriza por el hecho de que la reacción de polimerización se conduce en presencia de un sistema catalítico Redox constituido por iones clorato y ácido sulfuroso y/o hidrosulfuroso como iniciador de polimerización, en el cual la relación molar de un compuesto suministrador de iones sulfito se halla comprendida entre 1 a más de 20, o con preferencia de 1 a más de 25, de suerte que una gran cantidad de gases sulfurosos reductores pueden desprenderse bajo la influencia de un ácido fuerte de adición, como el ácido sulfúrico, el ácido nítrico, el ácido clorhídrico, el ácido fosfórico y similares. Las razones por las cuales el procedimiento del presente invento proporciona un polímero que posee grados de blancura y de estabilidad de color mejorados, permanecen todavía inciertas.

El procedimiento del presente invento puede aplicarse según uno de los métodos de polimerización en discontinuo o en continuo. En lo que respecta al último método, un recipiente reaccional se carga continuamente de monómeros, catalizador y agua, en tanto que la pasta polimerizada se trasiega continuamente del recipiente de forma que el monómero fresco y las sustancias oxidantes disueltas en el agua son igualmente introducidas en forma continua en el recipiente. Así, incluso si la atmósfera en la parte superior del recipiente se reemplaza por un gas inerte como el nitrógeno o el gas carbónico, es difícil evacuar todas las sustancias oxidantes en el medio de polimerización. Así, pues, como es el caso en el procedimiento del presente invento, resulta muy con-



veniente reducir y eliminar las sustancias oxidantes  
en

T A B L A I

Orden de las operaciones	Composición del baño	Temperatura y tiempo	Proporción del baño
1 .....	Lavado Jabón alta temperatura, 0,4% peso de tejido.	60°C después 10 minutos.	1 : 20
	Metasilicato sódico, 0,2% peso de tejido.	80°C después 10 minutos.	
2 .....	Lavado Jabón alta temperatura, 0,4% peso de tejido.	60°C después 10 minutos.	
	Metasilicato sódico, 0,2% peso de tejido.	80°C después 10 minutos.	"
3 .....	Lavado Jabón alta temperatura, 0,2% peso de tejido.	60°C después 10 minutos.	"
	Metasilicato sódico, 0,1% peso de tejido.	80°C después 10 minutos.	"
4 .....	Enjuague Agua.	80°C X 5 minutos.	"
5 .....	"	"	"
6 .....	"	"	"
7 .....	"	"	"
		Temperatura ambiente X 5 minutos.	"
8 .....	Blanqueo Solución de hipoclorito sódico a 0,01%.	60°C X 15 minutos.	"
9 .....	Enjuague Agua.	"	"

5. el medio de polimerización haciendo desprender continuamente gas sulfuroso en dicho medio en el recipiente de polimerización por medio de la acción poderosa de un exceso de un compuesto suministrador de iones sulfito y de un ácido fuerte.



Según el presente invento, como el iniciador de polimerización que consiste en iones clorato y ácido sulfuroso interviene en una reacción de oxidación-reducción, se producen radicales libres que se unen al monómero en sucesión para dar un polímero lineal. Como se ha descrito anteriormente, dicha reacción óxido-reducción entre el ión clorato y el ión sulfito tiene lugar en la proporción molar de 1 a 3. El exceso de suministrador de iones sulfito no solo desempeña un papel importante para evitar dicha decoloración, sino que sirve también, en forma de ión sulfito, como agente de transferencia de cadena para los radicales de la cadena polímera, reduciendo así el peso molecular medio del polímero o copolímero resultante. De una manera general, el peso molecular de un polímero a transformar en fibras o de un polímero capaz de ser transformado en películas u hojas debe situarse en cierto límite. Así, cuando el procedimiento del presente invento es utilizado, es preciso controlar la proporción del iniciador, es decir, el ión clorato al monómero, a fin de evitar dicha reducción del peso molecular de forma que se mantenga éste en la forma deseada para el polímero final. Por regla general, cuanto más elevada es la relación de un compuesto suministrador de ión sulfito a un clorato, más baja es la relación del clorato al monómero. Esta relación se ilustra en los ejemplos siguientes.

Ya que, como se ha explicado anteriormente, el procedimiento del presente invento puede aplicarse solo a la polimerización del acrilonitrilo o a la copolimerización del acrilonitrilo con uno o varios otros compuestos etilénicamente insaturados, éstos comprenden por ejemplo el



5. metacrilato de metilo, el metacrilato de etilo, el metacrilato de butilo, el metacrilato de octilo, el metacrilato de metoxietilo, el metacrilato de fenilo, el metacrilato de ciclohexilo, el metacrilato de dimetilamidoetilo, los ésteres correspondientes del ácido acrílico, las acrilamidas, las metacrilamidas, sus productos de alquilación, las cetonas no saturadas como la metilvinilcetona, la fenilvinilcetona, la metilisopropenilcetona, etc., los carboxilatos de vinilo como el formiato de vinilo,
10. el acetato de vinilo, el propionato de vinilo, el butirato de vinilo, el tioacetato de vinilo, el benzoato de vinilo, etc., los ésteres de los ácidos etilénicos (alfa-beta-di-carboxílicos como el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido citracónico, el ácido metacónico,
15. el ácido acónico, etc., la N-alquilmaleimida, el N-vinil-carbazol, la N-vinil-succinimida, la N-vinil-ftalimida, el éter vinílico, las vinilpiridinas como la vinil-2-piridina, la vinil-4 piridina, la metil-2-vinil-5 piridina, etc., el estireno y similares.
20. El presente invento se describe más en detalle con referencia a los ejemplos siguientes, en los cuales todas las partes se entienden en peso. Dichos ejemplos solo se indican a título de ilustración y no están destinados en absoluto a limitar el marco y el espíritu del
25. presente invento.
- Ejemplo 1.- Mientras se mantiene a 45°C por medio de una cubierta de caldeo un recipiente de polimerización continua, provisto de un agitador capaz de girar
30. a una velocidad de revolución predeterminada, se introducen cantidades convenientes del monómero, del iniciador



de polimerización, es decir, ácido nítrico, y de agua en dicho recipiente de forma que el tiempo medio de permanencia sea igual a 70 minutos, mientras que se trasiega continuamente el producto de reacción para obtener un copolímero compuesto, principalmente acrilonitrilo.

5.

La mezcla de monómeros comprende 90 partes de acrilonitrilo y 10 partes de acrilato de metilo. En las experiencias efectuadas se han hecho variar las cantidades de clorato sódico, sulfito sódico y ácido nítrico según se

10.

indica en la tabla II.

T A B L A II

Nº	Relación molar $\text{NaClO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_3$	$\text{NaClO}_3/$	$\text{Na}_2\text{ClO}_3/$	Concentración del monómero	pH de la pasta	Peso mole- cular medio
		monómero	monómero			
		%	%			
1	1/22,5	0,46	1,23	28	1,90	76300
2	1/3	0,42	1,49	28	1,93	75000
3	1/8	0,24	2,27	27	2,68	75100
4	1/30	0,15	5,32	20	2,40	74000
5	1/50	0,1325	7,84	20	2,35	77100
6	1/75	0,125	11,09	20	2,39	72000
7	1/100	0,110	13,01	20	2,44	76500

La atmósfera de la parte superior del recipiente de polimerización se reemplaza constantemente por una corriente de nitrógeno con el fin de mantener las pasta fuera del contacto con el aire. Seis horas después del comienzo de la reacción, la reacción de polimerización alcanza un equilibrio. A continuación, se trasiega la

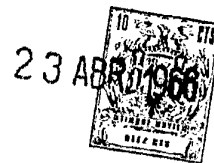
15.



- pasta, se filtra, se lava con agua y se seca para obtener un copolímero. La tabla II muestra como la concentración del iniciador, es decir, la relación del clorato sódico y del sulfito sódico al monómero (% en peso) cambia con las diferentes relaciones molares del clorato sódico al sulfito sódico. Los valores de pesos moleculares medios fueron todos determinados por medio de la ecuación de Staudinger. Los colores medidos (colores del polímero) del copolímero preparado como se describe anteriormente y del que ha sido tratado después por un álcali figuran en la tabla III. Estos valores de color del polímero se miden de la forma siguiente. Se seca el polímero y, después, se disuelve en la gama-butirolactona al 5%, y a continuación se filtra. Se mide el valor del coeficiente de absorción de la solución con ayuda de un fotómetro fotoeléctrico de 430 milimicrones. El número de color del polímero está determinado por referencia a la curva standard americana APHA. (American Public Health Association). El tratamiento alcalino mencionado se refiere a un procedimiento en el cual se añade 1/19 de parte en peso polímero en polvo a 1 parte de una solución alcalina preparada disolviendo 25 cm<sup>3</sup> de sosa cáustica 0,1 N en 1000 cm<sup>3</sup> de agua para preparar una pasta que a continuación se calienta a 100°C durante 30 minutos.
5. Se desprende de la tabla III que cuanto más elevada es la relación molar del gas sulfuroso al clorato sódico, más escaso es el valor numérico del color del polímero resultante y mayor la resistencia del polímero al calor y a los álcalis.

30.

325882 - 10 -

T A B L A III

Nº	Relación molar NaClO <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Color del polímero	Color del polímero después del trata- miento alcalino
1	1/2,25	55	280
2	1/3	50	261
3	1/8	18	165
4	1/30	14	79
5	1/50	14	54
6	1,75	14	40
7	1/100	14	30

- Ejemplo 2.- Mientras se mantiene a 50°C por medio de una cubierta de caldeo un recipiente de polimerización continua provisto de un sistema de agitación que gira a una velocidad de revolución predeterminada, se introducen cantidades convenientes de monómeros de iniciador de polimerización, de ácido sulfúrico y de agua en el recipiente en forma continuada de forma que el tiempo medio de permanencia sea de 80 minutos, mientras que se trae una porción del producto de reacción del citado recipiente para obtener un copolímero de base, principalmente acrilonitrilo. La mezcla de monómeros está constituida por 88 partes de acrilonitrilo y 12 partes de acrilato de metilo, y se hacen variar las cantidades de clorato sódico, sulfito sódico y ácido sulfúrico como se indica en la tabla IV. Se reemplaza constantemente la atmósfera en la parte superior del recipiente por gas carbónico a



- fin de mantener la pasta fuera de contacto con el aire. Al cabo de 7 horas después del comienzo de la reacción, la reacción de polimerización alcanza un equilibrio. A continuación, se filtra la pasta, se lava con agua y se
5. seca para obtener un copolímero. El copolímero así producido se trata con álcali de la misma forma que en ejemplo I, y se mide el color del copolímero expresado con relación a la tonalidad amarilla (ver tabla IV). Se calculan los valores de la intensidad de la tonalidad amarilla de la forma siguiente. Se seca el polímero y se
10. machaca enérgicamente en un triturador a bolas. Se llena con el polvo resultante una celda de medida de reflectancia de polvo y se traza la curva de reflectancia de la muestra en el límite de largos de ondas de 400 milimicrones
15. 700 milimicrones con la celda del óxido de magnesio como referencia al 100%, por medio de un espectrofotómetro auto-registrador Hitachi modelo EPR-II y de un dispositivo reflector. A partir de los índices de reflexión (R) medidos para tres longitudes de ondas, es decir, 435
20. m  $\mu$ , 553 m  $\mu$  y 595 m  $\mu$ , se determina la intensidad de la tonalidad amarilla de la muestra por medio de la ecuación siguiente:

$$\text{Intensidad de la tonalidad amarilla} = \frac{\% R \text{ 595 m } \mu - \% R \text{ 453 m } \mu}{\% R \text{ 553 m } \mu} \times 100$$

- En la tabla IV, los valores negativos de la tonalidad amarilla se refieren a índices de reflexión de 453
25. m  $\mu$  superiores a los de 595 m  $\mu$ , lo que significa que



- las muestras están menos teñidas ligeramente de amarillo que la celda standard del óxido de magnesio. Se evidencia en la tabla IV que si se conduce la reacción de polimerización en una atmósfera gaseosa por introducción de una gran cantidad de gas sulfuroso cuando es cebada la reacción, se produce un copolímero que posee grados de blancura y una resistencia al calor y a los álcalis realmente mejorados.

T A B L A IV

Nº	Relación molar $\text{NaClO}_2/\text{Na}_2\text{SO}_3$	$\text{NaClO}_3/\text{monómero}$	pH de la pasta	Tonalidad amarilla		
				antes del tratamiento alcalino (A)	después del tratamiento alcalino (B)	Aumento de la tonalidad amarilla (B)-(A)
1	1/3	0,42	2,30	- 1,6	5,4	7,0
2	1/30	0,15	2,40	- 2,3	2,2	4,5
3	1/50	0,14	2,26	- 2,6	1,2	3,8
4	1/75	0,13	2,39	- 3,3	-1,9	1,4
5	1/100	0,11	2,44	- 3,3	-2,0	1,3

- Ejemplo 3.- Se fabrica un copolímero de acrilonitrilo de la misma forma que en ejemplo I. La mezcla de monómeros está constituida por 92 partes de acrilonitrilo y 8 partes de acrilato de metilo, y se hacen variar las cantidades de clorato sódico y de sulfito sódico como se indica en la tabla V. Se cambia igualmente la cantidad de ácido nítrico según la cantidad de iniciador de polimerización con el fin de mantener un pH predeterminado. Se trata el polímero resultante por un

23 ABR



- álcali y se determina su color de polímero como en el ejemplo I. En este ejemplo, sin embargo, se efectúa el tratamiento alcalino en siete ciclos y se mide el color de polímero después de cada ciclo. Se evidencia por la
5. tabla V que, si la relación molar del ión sulfito al ión clorato se aumenta sensiblemente y, por consiguiente, la reacción de polimerización se conduce en presencia de gas sulfuroso, el polímero resultante será más satisfactorio en lo que respecta tanto al grado de blanqueamiento como a la resistencia de color al álcali.
- 10.

T A B L A V

	Nº					
	1	2	3	4	5	6
Relación molar $\text{NaClO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_3$	1/3	1/8	1/30	1/50	1/75	1/100
Color inicial del polímero	49	18	14	14	14	13
Colores del polímero tras 1 ciclo tratam <sup>o</sup> alcalino	275	165	97	77	25	24
" " 2 " " "	308	174	106	79	47	36
" " 3 " " "	309	175	105	89	54	45
" " 5 " " "	334	182	117	89	53	43
" " 7 " " "	339	183	130	92	50	42

- Ejemplo 4.- Se carga un recipiente de reacción provisto de un sistema de agitación con 1 400 partes de agua desionizada, 88 partes de acrilonitrilo, 12 partes de acetato de vinilo y 1,2 parte de alisulfonato sódico, y se mezclan enérgicamente las sustancias cargadas en una pasta. Se lleva el interior del recipiente a
- 15.

325882

- 14 -

23



- una temperatura de 47°C y se reemplaza la atmósfera del recipiente por nitrógeno gaseoso. Finalmente, se añade una cantidad suficiente de ácido nítrico a fin de mantener el pH de la pasta a los valores que figuran en la tabla VI. Se ceba la polimerización mediante adición de clorato sódico y metabisulfito sódico como se indica en la tabla VI. A 47°C se agita la pasta durante 2 horas, y se extrae al final de este tiempo, se filtra, se lava con agua y se seca para obtener un copolímero. Se trata el copolímero por el álcali en la misma forma que en el ejemplo 1, y se mide el color del polímero. Los resultados figuran en la tabla VI.

- Se desprende de la tabla VI que, cuando la relación molar del metabisulfito sódico al clorato sódico aumenta sensiblemente, el copolímero resultante no solo es menos decolorado, sino que aumenta su resistencia de color al álcali.

T A B L A VI

Nº	Cantidad NaClO <sub>3</sub> añadida	Relación molar NaClO <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Valor pH de la pasta	Color del polímero	
				Antes tratamiento alcalino	después tratamiento alcalino
1	0,27	1/1,5	2,5	65	310
2	0,185	1/4	2,5	31	178
3	0,080	1/25	2,4	18	88
4	0,065	1/38	2,5	18	61

- Ejemplo 5.- Se prepara un copolímero de acrilonitrilo en la misma forma que en el ejemplo 2. En este ejemplo, sin embargo, la mezcla de monómeros está



- constituida por 91 partes de acrilonitrilo y 9 partes de acrilato de metilo, y se añade por separado una solución acuosa de 1,8 partes de alilsulfonato sódico en el recipiente reaccional. Se hacen variar las cantidades de clorato sódico y de sulfito sódico como se indica en la tabla VII. La cantidad de ácido sulfúrico se cambia igualmente a fin de mantener un pH predeterminado. Se trata el copolímero resultante por el álcali y se miden sus valores de tonalidad amarilla como en el ejemplo 2. Como puede observarse en la tabla VII, cuando la relación molar del sulfito sódico al clorato sódico se aumenta sensiblemente y la reacción de polimerización se conduce en el gas sulfuroso, no solamente mejora la blanqueadura del copolímero resultante, sino que también mejora su estabilidad de color con respecto al álcali.
- 5.
- 10.
- 15.

T A B L A VII

Nº	Relación molar $\text{NaClO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_3$	Valor pH de pasta	Tonalidad amarilla		Aumento tonalidad amarilla (B) - (A)
			antes tratamiento alcalino (A)	después tratamien to alcalino (B)	
1	1/8	2,8	- 1,2	5,6	6,8
2	1/75	2,8	- 3,3	- 1,6	1,7
3	1/100	2,8	- 3,4	- 2,0	1,4

- Ejemplo 6.- Muestras de copolímeros producidas en el ejemplo 1, que corresponden a relaciones molares de 1 a 3 y de 1 a 75, son sometidas a 7 ciclos de blanqueo comercial, y se miden los valores de tonalidad amarilla de dichas muestras de la misma forma que en
- 20.

32588223



ejemplo 1 (ver tabla VIII). Se evidencia en dicha tabla que, cuando la relación molar de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  a  $\text{NaClO}_3$  se aumenta sensiblemente, la estabilidad de color del polímero con respecto al blanqueo resulta naturalmente aumentada.

5.

T A B L A VIII

Nº	Relación molar $\text{NaClO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_3$	Copolímeros iniciales	<u>Ciclos de blanqueo</u>				
			1	2	3	5	7
1	1/3	- 1,3	-0,2	0,6	1,3	1,3	1,3
2	1/75	- 2,8	-2,8	-2,8	-2,8	-2,7	-2,8

Ejemplo 7.- Mientras se lleva a una temperatura constante de  $40^\circ\text{C}$  por medio de una cubierta de cal-

deo un recipiente de polimerización continua provisto de un sistema de agitación capaz de girar a una velocidad de revolución predeterminada, se introducen en forma continua cantidades convenientes del monómero, de iniciador de polimerización, de ácido nítrico y de agua en dicho recipiente de tal forma que el tiempo medio de permanencia sea de 90 minutos, en tanto que se extrae el producto de reacción

10.

15.

continuamente del citado recipiente para producir un copolímero de acrilonitrilo. La mezcla monómero está constituida por 91 partes de acrilonitrilo y 9 partes de acrilato de metilo. Se introduce por separado una solución acuosa de 0,8 parte de metililsulfonato sódico en el recipiente,

20.

y se hacen variar las cantidades de clorato sódico y de sulfito sódico como se indica en la tabla IX. Se añade igualmente una cantidad conveniente de ácido nítrico a



- fin de mantener la pasta a los valores pH facilitados en la tabla IX. Se reemplaza constantemente la atmósfera de la parte superior del recipiente de polimerización por una corriente de nitrógeno a fin de mantener la pasta fuera de contacto con el aire. Al cabo de 8 horas después de iniciada la reacción, la reacción de polimerización alcanza un equilibrio. A continuación, se descarga la pasta, se filtra, se lava con agua y se deshidrata para obtener un copolímero. Se disuelven 10 partes del copolímero en 90 partes de una solución acuosa al 47 % de tiocianato sódico, y se extrusiona la solución resultante a través de una hilera en una solución acuosa al 10% de tiocianato sódico. Se elimina por lavado el disolvente del copolímero coagulado, se vierte a continuación en agua hirviendo, se seca, se trata de nuevo mediante calor y se seca hasta un contenido en humedad de 1% para producir una fibra. Se mide el valor de tonalidad amarilla de la fibra de la misma forma que en ejemplo 2. En este caso, sin embargo, en lugar de llenar una celda de vidrio de medida de reflectancia con polímero en polvo, se coloca un cable de filamentos bien orientados en una celda de vidrio. La tabla VII muestra la variación de tonalidad amarilla de la fibra observada cuando se somete al blanqueo en las condiciones comerciales descritas en la tabla I.
- De los resultados expuestos se desprende que cuando se aumenta sensiblemente la relación molar del sulfito sódico al clorato sódico y se conduce la reacción de polimerización en el gas sulfuroso, no solamente disminuye la decoloración de la fibra resultante sino que también mejora su estabilidad de color con respecto al blanqueo.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

325882 18 -

23 ABR. 1964



T A B L A IX

Nº	Relación molar NaClO <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	NaClO <sub>3</sub> / monómero	valor pH de pasta	Tonalidad amarilla de fibra	
				antes de blanqueo	después 7 ciclos de blanqueo
1	1/8	% 0,26	2,8	2,5	10,9
2	1/30	0,15	2,4	2,0	9,2
3	1/50	0,14	2,2	2,0	8,8
4	1/100	0,112	2,3	1,9	7,6

Ejemplo 8.- Se prepara un copolímero de acrilonitrilo de la misma forma que en el ejemplo 7, salvo que se emplea una mezcla monómera constituida por 90 partes de acrilonitrilo y 10 partes de acrilato de metilo.

5. Se hila una fibra a partir del copolímero así producido y se miden los valores de tonalidad amarilla de la fibra antes y después del blanqueo en las condiciones que se especifican en la tabla I. Los resultados se resumen en la tabla X.

10. Se evidencia por la tabla X que cuando la relación molar del sulfito sódico al clorato sódico se aumenta sensiblemente, no solamente la fibra resultante posee un mejor grado de blancura, sino que también aumenta su estabilidad de color con respecto al blanqueo comercial.

325882

- 19 -

23 ABR



T A B L A X

Nº	Relación molar NaClO <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	NaClO <sub>3</sub> / monómero	valor pH de pasta	Tonalidad amarilla de la fibra	
				antes blanqueo	tras 7 ciclos de blanqueo
		%			
1	1/3	0,42	2,3	4,8	10,8
2	1/30	0,15	2,4	2,5	6,5
3	1/50	0,133	2,4	2,2	6,0
4	1/75	0,125	2,4	2,6	3,8

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
5. 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 DE POLIMERIZACION DE ACRILONITRILLO EN PRESENCIA DE UN ACIDO FUERTE"; caracterizándose por lo siguiente:
10. 1ª.- "Procedimiento de polimerización de acrilonitrilo en presencia de un ácido fuerte", caracterizado porque se polimeriza acrilonitrilo solo ó con uno o varios compuestos etilénicamente insaturados copolimerizables con el acrilonitrilo, en un medio acuoso o una emulsión, verificándose la polimerización en presencia de un sistema catalítico Redox constituido por iones clorato y ácido sulfuroso y/o hidrosulfuroso, siendo la relación
15. molar del compuesto suministrador de ión clorato al com
- 20.

325882

- 20 -

puesto suministrador de ión sulfito de 1 a más de 20.

2ª.- "Procedimiento de polimerización de acrilonitrilo en presencia de un ácido fuerte", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de 20 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

23 ABR. 1966

AMERICAN CYANAMID COMPANY

23 ABR. 1966



J. GOMEZ ACEBO Y MODESTO  
R. P. FERNANDEZ F. HERNANDEZ RUIZ