

325939

PATENTE DE INTRODUCCION

=====  
Your Case Nº 15.087.  
=====

325939



*Memoria Descriptiva*

*sobre*

"PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION,  
EN DISOLUCION, DE COMPUESTOS ETILENICA-  
MENTE INSATURADOS".

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

La presente invención se relaciona con  
un procedimiento para mejorar el rendimiento en  
la polimerización y copolimerización de monómeros  
básicos que contienen un grupo insaturado.

5. Un objeto de la invención es la provisión



de un perfeccionado método para la polimerización de vinilos.

5. Otro objeto de la invención es la provisión de un perfeccionado procedimiento para la polimerización catalítica de material que contiene un monómero básico dotado de un grupo insaturado.

10. Otro objeto de la invención es la provisión de un perfeccionado procedimiento catalítico para copolimerizar mezclas de monómeros vinilos básicos con compuestos acrílicos, en el que se obtiene una superior conversión.

Otros objetos y ventajas de la invención resultarán evidentes para los expertos en el arte, tras considerar la detallada descripción que sigue.

15. Se ha descubierto que la eficiencia o rendimientos de conversión obtenidos en la polimerización de monómeros básicos que contienen un grupo insaturado con un sistema catalizador de ion clorato-sulfoxilo, resultan sorprendentemente incrementados en presencia de iones nitratos. La expresión "monómero básico" se emplea aquí incluyendo compuestos monómeros que contienen un grupo etilénico y un átomo de nitrógeno básico; por ejemplo, aminas primarias, secundarias y terciarias del tipo alifático, cicloalifático, aromático o heterocíclico, así como compuestos amónicos cuaternarios similares.
- 20.
- 25.

30. En consecuencia, la invención comprende la polimerización de un compuesto que contiene un grupo  $>C=C<$  y un átomo de nitrógeno básico solo o con uno o más monómeros básicos o no básicos que contenen-



- gan un grupo insaturado similar, en un medio acuoso ácido que comprenda iones nitratos, iones cloratos e iones sulfoxilos oxidables del grupo consistente en iones sulfitos, bisulfitos, hidrosulfitos y tiosulfatos. Aspectos más limitados de la invención se relacionan con las proporciones de los diversos componentes del cata-lizador, el uso de monómeros insaturados que contengan un grupo etilénico terminal, el uso de comonómeros que contengan acrilonitrilo y los preferidos materiales de origen para los citados iones.

- Los sistemas catalizadores acuosos ácidos que contienen iones cloratos reducibles e iones sulfoxilos oxidables han sido empleados con gran éxito en la polimerización de varios compuestos vinilos, incluyendo al cloruro de vinilo, acrilonitrilo, acetato de vinilo, etc. Han resultado ser particularmente adecuados para la homopolimerización y copolimerización de acrilonitrilo en polímeros de excelentes características para la fabricación de fibras sintéticas. Aunque los componentes de un sistema catalizador redox o de reducción-oxidación de esta naturaleza pueden ser introducidos como ácido clórico y sulfuroso, estos ácidos son relativamente inestables; por consiguiente, es ordinariamente más conveniente añadir los iones deseados al sistema de polimerización en forma de una sal clorato soluble en agua y una sal sulfito también soluble en agua, junto con un adecuado ácido, tal como sulfúrico, fosfórico o acético. Por economía, se elige ordinariamente

325939

- 4 -



el ácido sulfúrico.

Durante la polimerización en un sistema acuoso que contenga una combinación catalizadora de clorato-sulfoxilo, el cloro es reducido y el azufre simultáneamente oxidado.

5.

Para obtener unos resultados óptimos, es recomendable que los componentes oxidantes y reductores se hallen presentes en equivalentes de oxidación y reducción; es decir, 3 moles de ácido sulfuroso o un sulfito por mol de ácido clórico o un clorato. La relación es la misma para los bisulfitos, pero sólo se requiere 1,5 moles de una sal metabisulfito, puesto que tales sales se ionizan formando iones  $\text{HSO}_3^-$ . Debido a poseer el doble del potencial

10.

-de reducción de los sulfitos, sólo se requieren 1,5 moles de tiosulfato o una sal del ácido hidrosulfuroso ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) por mol de clorato para conseguir los mismos resultados. Deberá entenderse que estas

15.

proporciones no son críticas y que es posible desviarse considerablemente de la relación ideal, por ejemplo, usando cantidades equimolares de bisulfito sódico y clorato sódico o cargando 6 moles del bisulfito por mol del clorato, sin ninguna otra des-

20.

ventaja que un insignificante desperdicio de material catalítico. En general, es recomendable que la cantidad de iones cloratos introducidos esté comprendida entre el 0,01 y el 1,0% aproximadamente del peso del material monómero polimerizable y que los iones sulfoxilos se encuentren presentes en una

25.

cantidad que oscile entre el 0,01 y el 3,0% aproxi-

30.



- madamente en peso, sobre la misma base. Pueden utilizarse mayores proporciones de los componentes catalizadores, tales como el 3% o más de iones cloratos y el 9% o más de iones sulfoxilos, pero no producen beneficios adicionales. Cuando el medio de la
5. polimerización contiene iones nitratos, se obtiene una notable mejora en la conversión al polimerizar monómeros que contienen un grupo  $>C=C<$  y un átomo de nitrógeno básico y al copolimerizar uno o más de
10. tales monómeros con uno o más de otros compuestos insaturados. Resulta bastante extraño el que no se produzca ninguna mejora apreciable por los iones nitratos en la polimerización de compuestos vinilos de naturaleza no básica en ausencia de los monómeros básicos antes citados. La razón de estos efectos no se comprende del todo.
- 15.

- El presente procedimiento es aplicable a la polimerización de monómeros básicos solos o en presencia de otros comonómeros capaces de polimerización por adición. El compuesto básico insaturado puede constituir una proporción extremadamente pequeña del material polimerizable total presente, como por ejemplo, tan sólo el 0,5%, y sin embargo, ofrecer una notable mejora en cuanto a rendimiento, cuando se polimeriza en presencia de iones nitratos.
- 20.
25. Además de un átomo de nitrógeno básico, estos monómeros básicos han de contener uno o más enlaces dobles insaturados y esta insaturación puede ser conjugada o sin conjugar. El presente procedimiento es particularmente aplicable a materiales que contienen
- 30.

325939

- 6 -



- un solo grupo etilénico terminal y éstos comprenden los materiales más importantes que son sometidos actualmente en el comercio a la polimerización con vinilos o por adición. Además, se obtienen notables resultados en el presente procedimiento con compuestos de este tipo. Con el uso de un adecuado equipo de presión, el nuevo procedimiento puede emplearse con monómeros gaseosos, así como con aquéllos que son líquidos o sólidos. Entre los muchos monómeros básicos adecuados, figuran las piridinas vinílicas, tales como la 2-metil-5-vinilpiridina, 2-vinil-5-etilpiridina, 4-vinilpiridina y 2-vinilpiridina; las aminas alílicas, tales como la alilamina, dialilamina y dialilmetilamina; N-3-dimetilaminopropil-acrilamida, metacrilato N-2-dimetilaminoetílico, 2-vinil-bencimidazol, N-vinilimidazol, N,N-dimetil-O-alil-isourea, N-vinil-N-etilguanidina, metacriloguanamina, cloruro acrilamido-propil-bencil-dimetilamónico, sulfato N-2-hidroxiethyl-2-vinilpiridínico, fumarato dimetilaminoetílico y N-3-ciclohexilaminopropil-acrilamida.

- El procedimiento de la presente invención es no sólo aplicable a la homopolimerización de los compuestos orgánicos básicos anteriores, sino también a la copolimerización de dos o más de ellos y también a la copolimerización de uno o más de los monómeros básicos con uno o más compuestos no básicos del tipo descrito inmediatamente a continuación.

- Aunque el procedimiento de polimerización aquí descrito es especialmente aplicable a la pro-



- ducción de copolímeros de acrilonitrilo en grandes proporciones, como por ejemplo, del 50 al 95% en peso, con una proporción menor de un monómero básico, por ejemplo, del 5 al 15% en peso, con o sin otras sustancias copolimerizables, no se limita en modo alguno a esos materiales o proporciones. Aquéllos son simplemente polímeros que han demostrado ser especialmente adecuados para su hilado en fibras sintéticas dotadas de un excelente equilibrio de propiedades, incluyendo su capacidad de tejido. Para este fin particular, han sido muy recomendadas unas cargas monómeras que contengan del 80 al 90% de acrilonitrilo, del 5 al 10% de 2-metil-5-vinil-piridina y del 5 al 10% de acetato de vinilo. Una amplia variedad de sustancias conjugadas y sin conjugar que contengan un grupo  $>C=C<$  y carezcan de un átomo de nitrógeno básico, constituyen adecuados comonómeros para el presente procedimiento. Los compuestos que tengan un solo grupo  $CH_2=C<$  son de especial importancia, puesto que la mayoría de los compuestos vinilos más comunes en el comercio entran en esta clase. Los comonómeros adecuados incluyen, entre otros, el alcohol alilo, etileno, estireno, los metil-estirenos, etil-estirenos, cloro-estirenos y nitro-estirenos sustituidos mono-nucleares y dinucleares, compuestos acrílicos en general, es decir, ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres alquilos, arilos y aralquilos de ácidos acrílicos y metacrílicos, las correspondientes amidas y derivados mono-N-alquílicos de ellas, metacrilonitrilo,
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.

325939

- 8 -



- etc., cetonas insaturadas, tales como metil-vinil-cetona, compuestos vinilos diversos, tales como cloruro de vinilo, acetato de vinilo, cloroacetato de vinilo, butirato de vinilo, estearato de vinilo,
5. etc., butadieno, cloruro de vinilideno, acroleína, ftalato de dialilo, éter vinil-etílico, varios compuestos etilénicamente insaturados que contienen flúor, ejemplificados por el trifluorocloroetileno, fumarato dietílico, maleato dimetílico; y similares.
10. Para conseguir los beneficios de esta invención, es esencial la presencia de iones nitratos en el medio de la polimerización, junto con los iones cloratos y sulfoxilos. Puede emplearse ácido nítrico para este fin, o cualquiera de sus sales
15. inorgánicas, puesto que todos estos nitratos son solubles en agua. Como quiera que un pH de 1 a 5 es necesario en la reacción de polimerización y el ácido nítrico tiene una estabilidad satisfactoria en almacenamiento, el medio más simple y fácil de cargar los iones nitratos es en forma de ácido nítrico,
20. que sirve también para ajustar el pH en el valor adecuado. Esto evita la introducción de toda sustancia extraña, tal como los iones sulfatos en el ácido sulfúrico, que no tienen ningún efecto en
25. cuanto a favorecer o catalizar la reacción. En general, la cantidad de iones nitratos puede oscilar entre el 0,5 y el 80% aproximadamente del peso total de materia polimerizable en el sistema, siendo preferibles unas cantidades que oscilen entre el 1 y
30. el 20% aproximadamente. La cantidad necesaria de

325939 - 9 -



- iones nitratos puede expresarse de otro modo, es decir, como equivalente por lo menos a la cantidad de ácido nítrico requerido para producir un pH de 1 a 5 aproximadamente en un sistema de polimerización que contenga el monómero básico, clorato sódico o potásico y bisulfito sódico o potásico u otra de las sales sulfoxilos designadas. Naturalmente, esta cantidad variará algo a cualquier pH seleccionado, dependiendo de la basicidad del particular monómero
5. básico insaturado. Pueden introducirse iones nitratos adicionales cuando sea deseable, sin afectar materialmente al pH, añadiendo la sal nitrato de sodio, potasio, calcio, magnesio, aluminio, etc.
10. Las polimerizaciones pueden llevarse a
15. cabo en emulsiones, dispersiones o soluciones acuosas de los monómeros. Cuando se preparan copolímeros de acrilonitrilo para el hilado de fibras, de acuerdo con la versión preferida de la invención, la polimerización deberá llevarse a cabo en solución o dispersión acuosa en ausencia de todo agente de acción superficial, para evitar las complicaciones de separar tal agente del polímero antes del hilado. Sin embargo, con monómeros insolubles en agua en otras aplicaciones de este procedimiento,
20. deberán seleccionarse emulsionadores u otros agentes de acción superficial estables a los ácidos. Tales agentes de acción superficial pueden ser del tipo aniónico, ejemplificados por el aceite de parafina sulfonado, sulfonatos naftalénicos alquilados, ligno-
25. sulfonato sódico, las sales de sulfatos y sulfonatos
- 30.



alquílicos de cadena larga, como el cetilsulfato sódico y el lauril-sulfato sódico, y los jabones de sodio, potasio y aminas de ácidos grasos de cadena larga (12 a 22 átomos de carbono). También pueden usarse emulsionadores catiónicos, como por ejemplo, el bromuro cetil-trimetil-amónico, el cloruro ben-  
5. cildimetildodecil-amónico y el cloruro dimetilhidroxi-  
cietilestearamido-propilamónico.

El procedimiento aquí descrito es adecuado  
10. para operaciones por cargas y continuas, siendo ordi-  
nariamente preferible limitar la cantidad de agua  
introducida en un sistema de polimerización conti-  
nua, de manera que el peso total de los monómeros  
polimerizables sea del 15 al 50% aproximadamente  
15. del material total cargado durante la reacción de  
polimerización. Esto es especialmente cierto cuando  
el material polimerizable contiene una proporción  
sustancial de acrilonitrilo, pues, la resultante  
suspensión polímera posee unas excelentes caracte-  
20. rísticas de bombeo, así como unas notables cualida-  
des de drenaje o filtración. Naturalmente, se lo-  
gran unas adicionales economías al tratar y manipu-  
lar un menor volumen de la mezcla de reacción. No  
surgen dificultades en cuanto a la separación del  
25. monómero, puesto que el material polimerizable es  
cargado a un ritmo correlacionado con el de poli-  
merización, de tal manera que el sistema nunca es  
saturado con acrilonitrilo monómero.

En la polimerización continua de monóme-  
30. ros que contengan una proporción mayor de acril-



1966

nitrilo, el pH óptimo ha resultado ser de 1,8 a 2,5 aproximadamente, en tanto que el valor óptimo para operaciones por cargas oscila entre 2,8 y 3,5 aproximadamente.

5. Son deseables unas temperaturas de polimerización relativamente bajas, por ejemplo, unas que oscilen entre 20 y 70°C aproximadamente, siendo particularmente recomendables las de 30 a 50°C aproximadamente.
10. Es deseable realizar el procedimiento de la presente invención en ausencia de oxígeno, que ejerce un definido efecto inhibitor sobre la polimerización. Pueden usarse adecuados gases inertes, tales como nitrógeno y dióxido de carbono, para desplazar el aire de la zona de reacción.
15. En algunos casos, el polímero o copolímero formado precipitará de la solución de modo sustancialmente completo; en otros casos, puede ser deseable añadir un electrolito precipitador o coagulador, tal como cloruro sódico, sulfato sódico, sulfato aluminico, ácido clorhídrico, cloruro cálcico, etc., a la mezcla de reacción. Cuando se coagula por este medio u otro cualquiera, el polímero es fácilmente filtrado del medio líquido, lavado y secado.
20. Pueden incorporarse a los polímeros y copolímeros rellenos, tintes, pigmentos, plastificadores, otras resinas, tanto naturales como sintéticas, y similares, antes, durante o después
25. de la polimerización, para hacer a los productos
- 30.



más adecuados para cualquier uso a que se destinen, es decir, composiciones para moldeo y revestimiento superficial, adhesivos, fibras, etc.

- Para la preparación de polímeros o copolímeros de acrilonitrilo a usar en la preparación de fibras hiladas, un peso molecular uniforme comprendido entre 60.000 y 90.000 aproximadamente ha resultado ser muy deseable. Constituye una ventaja del nuevo procedimiento el que mediante una adición continua del sistema catalizador pueda conseguirse un peso molecular medio uniforme en el polímero.
- 5.
- 10.

- Para una mejor comprensión de la naturaleza y objetos de la presente invención, deberá hacerse referencia a los siguientes ejemplos ilustrativos, en los que todas las proporciones se expresan en peso sobre una base anhidra, salvo indicación en contrario. Por ejemplo, el contenido en ácido de varias soluciones y corrientes de alimentación se expresan por simplificación como anhídrido o  $\text{NO}_3\text{H}$  y  $\text{SO}_4\text{H}_2$  al 100%, aun cuando de hecho se empleen ácidos nítrico y sulfúrico acuosos. A fin de proporcionar unas comparaciones aceptables de los efectos producidos por la introducción de los iones nitratos, ha sido necesario emplear relativamente pocas composiciones monómeras y comonómeras con limitada variación de las concentraciones de catalizador y otras condiciones de la reacción. En consecuencia, los ejemplos no deberán interpretarse como indicativos de valores límites en cuanto a condiciones de reacción o de monómeros adecuados.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

325939<sup>13</sup> -



EJEMPLO I -

- Se coloca un recipiente de reacción, equipado con agitador, condensador de reflujo, termómetro y tubo de entrada de gas, en un baño a temperatura constante, que se mantiene a 40°C.
5. Se añade al recipiente una solución de 95,4 partes de acrilonitrilo, 5,3 partes de 2-metil-5-vinilpiridina, 5,3 partes de acetato de vinilo, 950 partes de agua desmineralizada y 2,76 partes en peso de
10.  $\text{NO}_3\text{H}$ . El pH de la solución inicial es de 3,2. Se pasa una rápida corriente de nitrógeno prepurificado sobre la superficie de la solución durante 30 minutos y luego se reduce a 2 o 4 burbujas por segundo. Se forma una solución de 0,440 parte de clorato sódico y 1,575 partes de sulfito sódico en 100 partes
15. de agua. Se prepara una segunda solución añadiendo 1,17 partes de  $\text{NO}_3\text{H}$  a 100 partes de agua. Se añaden porciones de estas soluciones a intervalos de 25 minutos al recipiente de reacción durante un
20. período de 2,5 horas. Se continúa la polimerización durante un período total de 4 horas. Al cabo de este tiempo se recoge el producto en un embudo Büchner y se lava con 2000 partes de agua desmineralizada. Se seca el polímero en un horno a 70°C durante 16
25. horas aproximadamente. La producción de polímero seco y blanco de acrilonitrilo, 2-metil-5-vinilpiridina y acetato de vinilo asciende a 77 partes, que representan una conversión del 73%.

Ejemplo Comparativo A.

30. Se emplean las mismas condiciones y can-



- tidades expuestas en el Ejemplo I, con la excepción de que las 2,76 partes de  $\text{NO}_3\text{H}$  usadas en la carga inicial son sustituidas por 2,175 partes de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y el pH de la mezcla es de 3,2. Asimismo, las 1,17 partes de  $\text{NO}_3\text{H}$  de la alimentación ácida son sustituidas por 0,91 parte de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ . En este caso, la producción de tripolímero seco y blanco de acrilonitrilo, piridina 2-metil-5-vinílica y acetato de vinilo asciende a 70 partes, lo que representa una conversión del 66% o una producción relativa del 10% aproximadamente menos que con ácido nítrico.

Ejemplo Comparativo B.

- Se repite el Ejemplo I en todos los aspectos, a excepción de una diferente carga monómera, que consiste en 100,7 partes de acrilonitrilo y 5,3 partes de acrilato de metilo, sin presencia de ningún comonómero básico. El pH de la mezcla de reacción es de 2,9 a 3,2. La producción de copolímero seco y blanco de acrilonitrilo y acrilato metílico asciende a 92 partes, lo que equivale a una conversión del 87%.

Ejemplo Comparativo C.

- Se duplica el Ejemplo B exactamente, con la excepción de emplearse 2,175 partes de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  en lugar del ácido nítrico en la carga inicial y 0,91 parte de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  en lugar del ácido nítrico en la solución catalizadora. Se obtiene de nuevo una producción de 92 partes de copolímero de acrilonitrilo-acrilato metílico, lo que indica que la mejora obtenida con ácido nítrico es específica de formulaciones que contienen monómeros básicos.

EJEMPLO II -

Se sigue exactamente el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo I, con la excepción de añadirse también 10,6 partes de nitrato sódico al recipiente de reacción junto con la carga inicial. En este caso, el pH inicial es de 3,2. La producción de copolímero seco y blanco de acrilonitrilo, piridina 2-metil-5-vinílica y acetato vinílico asciende a 83 partes, lo que representa una conversión del 78%.

10.

Ejemplo Comparativo D.

Este ejemplo ilustra la preparación de un polímero ternario a partir de una mezcla del 90% de acrilonitrilo, 5% de piridina 2-metil-5-vinílica y 5% de acetato vinílico, en peso.

15.

La copolimerización se efectúa continuamente, usando un aparato que incluye un recipiente de reacción provisto de tubo de rebosamiento situado en la parte superior. Se efectúa una agitación principalmente por circulación del contenido del recipiente de reacción continuamente a través de una bomba centrífuga a elevada velocidad. Se efectúa una agitación adicional en el recipiente de reacción por medio de un impulsor accionado a motor. La temperatura se regula por medio de un cambiador de calor situado en el sistema de circulación exterior. Se introducen en el recipiente de reacción las soluciones de material monómero y de ácido y catalizador seguidamente descritos, usando bombas de velocidad variable.

20.

25.

30.

Se carga el reactor con una suspensión acuosa, previamente preparada, al 28%, de un copolí-

325939<sub>16</sub> -

mero de dos componentes, del 95% aproximadamente de acrilonitrilo y el 5% de acrilato metílico. Luego se introducen simultáneamente las siguientes soluciones a los ritmos indicados:

5.		<u>Partes por hora.</u>
	<u>Alimentación 1 :</u>	
	Clorato sódico	3,78
	Sulfito sódico	13,4
	Agua desmineralizada	1060,0
10.	<u>Alimentación 2 :</u>	
	Acrilonitrilo	774,0
	Piridina 2-metil-5-vinílica	43,0
	Acetato vinílico	43,0
	<u>Alimentación 3 :</u>	
15.	$SO_4H_2$	23,7
	Sulfato ferroso	0,0224
	Agua desmineralizada	1050,0

La temperatura de la suspensión se mantiene a 40°C y el pH medio es de 2,2 aproximadamente.

20. El tiempo de permanencia o retención media es de 2 horas y la reacción de copolimerización se interrumpe al cabo de 5 horas. Se aísla el polímero ternario de la suspensión final del reactor por centrifugación; luego se lava en la centrifugadora con 40.000 partes
25. de agua desmineralizada y se seca en un horno a 70°C durante 16 horas aproximadamente. El peso de polímero ternario seco y blanco de acrilonitrilo, piridina 2-metil-5-vinílica y acetato vinílico asciende a 1100 partes, lo que representa una conversión del
30. 64%.

325939



EJEMPLO III -

Se repite el Ejemplo D usando las siguientes alimentaciones, que difieren principalmente en el empleo de ácido nítrico en lugar de ácido sulfúrico. Se emplea el mismo equipo y la suspensión producto que queda en el reactor del Ejemplo D sirve para nuclear la presente reacción.

5.

Partes por hora.

Alimentación 1 :

10.	Clorato sódico	3,73
	Sulfito sódico	13,3
	Agua desmineralizada	1180,0

Alimentación 2 :

	Acrilonitrilo	774,0
15.	Acetato vinílico	43,0

Alimentación 3 :

	Piridina 2-metil-5-vinílica	43,0
	NO <sub>3</sub> H	27,1
	Sulfato ferroso	0,0232
20.	Agua desmineralizada	940,0

De nuevo, la temperatura de la suspensión se mantiene a 40°C y el pH medio es de 2,2. Al cabo de 5 horas, se aísla la suspensión del reactor, y se lava y seca de igual manera a la descrita en el ejemplo anterior. La pequeña cantidad de hierro presente como sulfato ferroso es útil para mantener una suspensión "flúida" que pueda bombearse a pesar de su elevada concentración en sólidos. La producción de polímero ternario seco y blanco de acrilonitrilo, piridina 2-metil-5-vinílica y acetato vinílico asciende

25.

30.



a 1340 partes, lo que representa una conversión del 78%, con una mejora relativa del 22% sobre la producción del Ejemplo D.

EJEMPLO IV -

5. Se prepara el polímero ternario del Ejemplo D exactamente de igual manera, usando las siguientes alimentaciones:

Partes por hora.

Alimentación 1 :

10.	Clorato sódico	4,47
	Sulfito sódico	15,9
	Agua desmineralizada	1060,0

Alimentación 2 :

	Acrilonitrilo	774,0
15.	Piridina 2-metil-5-vinílica	43,0
	Acetato vinílico	43,0

Alimentación 3 :

	$\text{NO}_3\text{H}$	22,1
	Agua desmineralizada	1050,0

20. El pH general de la reacción es sustancialmente de 2,1. La producción de polímero ternario seco y blanco de acrilonitrilo, piridina 2-metil-5-vinílica y acetato vinílico asciende a 1460 partes, lo que representa una conversión del 85%.

25. EJEMPLO V -

30. Se sigue exactamente el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo IV, con la excepción de añadirse también 18,4 partes de nitrato sódico a la Alimentación 3. La producción de polímero seco y blanco de acrilonitrilo, piridina 2-metil-5-vinílica y acetato

325939 - 19 -



vinílico asciende a 1560 partes, lo que representa una conversión del 91%.

EJEMPLO VI -

5. Este Ejemplo ilustra la preparación de un polímero ternario que contiene en peso aproximadamente un 88,5% de unidades de acrilonitrilo, un 6,5% de piridina 2-metil-5-vinílica y un 5,0% de acetato vinílico, siguiendo el procedimiento del Ejemplo D en general.

10. Partes por hora.

Alimentación 1 :

Clorato sódico	7,3
Sulfito sódico	26,0
Agua desmineralizada	1030,0

15. Alimentación 2 :

Acrilonitrilo	850,0
Acetato vinílico	75,0

Alimentación 3 :

Piridina 2-metil-5-vinílica	75,0
20. $\text{NO}_3\text{H}$	48,5
Sulfato ferroso	0,0256

25. La temperatura de la suspensión se mantiene a 50°C. Al cabo de 6 horas de operación, se establecen las condiciones de equilibrio, con el pH aproximadamente en 2,0, recogiendo la suspensión con intervalos de 2 horas durante las 18 horas siguientes. El polímero de cada carga de suspensión es aislado, lavado y secado de igual manera que antes. La conversión media durante el período de 18 horas
30. asciende al 84%.

EJEMPLO VII -

Se repite el Ejemplo VI en general, con las siguientes alimentaciones:

		<u>Partes por hora.</u>
5.	<u>Alimentación 1 :</u>	
	Clorato sódico	6,2
	Sulfito sódico	22,3
	Agua desmineralizada	1030,0
	<u>Alimentación 2 :</u>	
10.	Acrilonitrilo	850,0
	Acetato vinílico	75,0
	<u>Alimentación 3 :</u>	
	Piridina 2-metil-5-vinílica	75,0
	NO <sub>3</sub> H	43,8
15.	Nitrato sódico	19,4
	Sulfato ferroso	0,0256

La temperatura de la suspensión se mantiene en 50°C y el pH es de nuevo de 2,0 aproximadamente. Al cabo de 6 horas de operación, se establecen las condiciones de equilibrio y la suspensión es recogida, lavada y secada con intervalos de 2 horas durante las 18 horas siguientes. La conversión media durante el período de 18 horas asciende al 94%.

EJEMPLO VIII -

25. A un recipiente de reacción equipado como en el Ejemplo I, se añaden 46,8 partes de acrilamida N-3-dimetilaminopropílica, 950 partes de agua desmineralizada y 19 partes de NO<sub>3</sub>H. El pH de la solución inicial es de 3,0 aproximadamente. Se pasa una rápida corriente de nitrógeno prepurificado sobre la superfi-

30.

325939

- 21 -



5. cie de la solución durante 30 minutos y luego se reduce a 2 o 4 burbujas por segundo. Se forma una solución de 0,880 parte de clorato sódico y 3,15 partes de sulfito sódico en 100 partes de agua. Se prepara una segunda solución añadiendo 2,40 partes de  $\text{NO}_3\text{H}$  a 100 partes de agua. Se añaden porciones de estas soluciones con intervalos de 25 minutos al recipiente de reacción durante un período de 2,5 horas. Se continúa la polimerización durante un período total de 4 horas a  $40^\circ\text{C}$ . Al cabo de este tiempo, la viscosidad de la solución es sustancialmente mayor que al comienzo, indicando que la mayor parte del nitrato de N-3-dimetilaminopropil-acrilamida ha polimerizado en un polímero soluble en agua.
- 10.
15. Aunque se ha descrito sólo un número limitado de versiones del procedimiento aquí presentado, es posible producir otras versiones sin apartarse del concepto inventivo aquí expuesto.
- NOTA -
20. 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: "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION, EN DISOLUCION, de COMPUESTOS ETILENICAMENTE INSATURADOS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 25.
- 30.

325939



- 1ª.- Procedimiento para la polimerización, en disolución, de compuestos etilénicamente insaturados, que contiene un átomo de nitrógeno básico, seleccionado del grupo consistente en piridinas vinílicas, piridinas alquil-vinílicas, derivados amónicos cuaternarios de dichas piridinas, mono-alilamina y di-alilamina, mono-alilaminas y di-alilaminas alquílicas inferiores, acrilatos aminoalquílicos y acrilamidas aminoalquílicas, caracterizado porque
5. la polimerización se efectúa en una solución acuosa que tiene un pH comprendido entre 1 y 5 aproximadamente, estando presentes en la mencionada solución
10. iones nitratos, iones cloratos e iones sulfoxilos oxidables del grupo consistente en iones sulfitos,
15. bisulfitos, hidrosulfitos y tiosulfitos.

- 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho compuesto etilénicamente insaturado se copolimeriza con un comonomero que contiene un grupo  $>C=C<$  y está libre
20. de átomos de nitrógeno básicos.

- 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho compuesto etilénicamente insaturado es copolimerizado con acrilonitrilo.

- 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se efectúa la polimerización en una solución acuosa que contiene por lo
25. menos un 0,5% aproximadamente de iones nitratos, por lo menos un 0,01% aproximadamente de iones cloratos y por lo menos un 0,01% aproximadamente de
- 30.



iones sulfoxilos oxidables, del grupo consistente en iones sulfitos, bisulfitos, hidrosulfitos y tiosulfatos, basado en el peso de material polimerizable.

5. 5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la polimerización se efectúa a una temperatura de 20 a 70°C en una solución que contiene entre el 0,5 y el 80% aproximadamente de iones nitratos, entre el 0,01 y el 3% aproximadamente de iones cloratos y entre el 0,01 y el 9% aproximadamente de iones sulfoxilos oxidables, del grupo consistente en iones sulfitos, bisulfitos, hidrosulfitos y tiosulfatos, basado en un peso de material polimerizable.
- 10.
15. 6ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque comprende la polimerización de una proporción elevada de acrilonitrilo y una proporción pequeña de una piridina vinílica a una temperatura de 20 a 70°C aproximadamente, en una solución acuosa que comprende entre el 0,01 y el 1,0% aproximadamente de iones cloratos de un clorato metálico alcalino, entre el 0,01 y el 3,0% aproximadamente de iones sulfoxilos de una sal metálica alcalina de ácido sulfuroso, basado en el peso de material polimerizable y suficiente ácido nítrico para producir un pH de 1 a 5 aproximadamente en la solución.
- 20.
- 25.
30. 7ª.- Procedimiento, según la reivindicación 6ª, caracterizado porque el material polimerizable cargado comprende del 80 al 90% aproximadamente

325939



en peso, de acrilonitrilo, del 5 al 10% aproximadamente de piridina 2-metil-5-vinílica y del 5 al 10% aproximadamente de acetato vinílico.

5. 8ª.- "Procedimiento para la polimerización, en disolución, de compuestos etilénicamente insaturados"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

25 ABR. 1966

AMERICAN CYANAMID COMPANY,

J. GÓMEZ ACEBO Y MODEI  
Firmado: F. Hernández Ruiz