

28 APR



PATENTE DE INTRODUCCION

326084

=====
Your Case Nº 12.717.
=====

326084

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE
COPOLIACRILONITRILO".

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

Este invento se refiere a la polimerización de acrilonitrilo y de una forma más particular a un nuevo procedimiento para la preparación de polímeros y copolímeros.

5. Los polímeros de acrilonitrilo y sus copo-



- límeros con otros compuestos orgánicos polimerizables que contienen al menos un doble enlace etilénico son, naturalmente, harto conocidos. Estos polímeros y copolímeros han alcanzado un gran uso en la producción de muchos productos comerciales como, por ejemplo, el caucho sintético y más recientemente las fibras artificiales.
- 5.
- Se han hallado dificultades en la polimerización o copolimerización de acrilonitrilo y se han derrochado considerables esfuerzos en el desarrollo de procesos industriales para la preparación de estos polímeros y copolímeros extremadamente útiles. Las recientes investigaciones realizadas para la polimerización de acrilonitrilo se han encaminado a la:
- 10.
- polimerización en un medio acuoso, como se describe en la Patente Norteamericana Nº 2.135.443 y con catalisis de oxidación-reducción que produce un gran rendimiento de polímero en un corto espacio de tiempo a temperaturas moderadas. El color del polímero ha sido bueno y los pesos moleculares dentro de los límites deseados.
- 15.
- Este invento tiene por objeto proporcionar un procedimiento nuevo y perfeccionado para la preparación de polímeros y copolímeros de acrilonitrilo.
- 20.
- Otro objeto del presente invento es proporcionar un procedimiento continuo para la polimerización de acrilonitrilo y la copolimerización de acrilonitrilo con hasta un 15% aproximadamente de un compuesto etilénico diferente polimerizable y soluble en agua.
- 25.
- 30.

326084⁻³⁻

28



Un objeto adicional del invento es el de producir polímeros de acrilonitrilo y copolímeros de propiedades físicas superiores.

5. Otro de los fines del invento es proporcionar un procedimiento para polimerizar o copolimerizar acrilonitrilo con el que se mejora la conversión de monómero a polímero en un tiempo determinado de reacción.

10. Otra finalidad del invento es proporcionar un procedimiento continuo para la polimerización o copolimerización de acrilonitrilo en solución.

15. Un objeto de gran importancia de este invento es proporcionar un procedimiento para la producción de polímeros o copolímeros de acrilonitrilo que tienen unos límites reducidos de peso molecular, como asimismo unas propiedades físicas constantes.

Otra de sus finalidades es proporcionar un procedimiento práctico y económico para la producción de polímeros o copolímeros de acrilonitrilo.

20. Un objeto adicional del invento, es proporcionar un proceso continuo de polimerización o copolimerización de acrilonitrilo en el que la alta carga de monómero, el catalizador empleado, la cantidad de activador, con respecto a la del catalizador, y el pH del sistema están relacionados entre sí o dependen mutuamente unos de otros para obtener los resultados anteriores y otros resultados convenientes.
- 25.

30. Estos y otros objetos y ventajas se consiguen mediante un procedimiento continuo para producir polímero en un medio acuoso, que comprende la alimentación



- continua en una zona agitada de polimerización de una composición monomérica acuosa, líquido acuoso ácido, y un sistema de catalizador de reducción-oxidación. El contenido de monómero de la carga
5. total de alimentación en el sistema continuo es de aproximadamente 11 a aproximadamente el 50% en peso, comprendiendo dicho monómero acrilonitrilo con hasta un 15% en peso de un compuesto diferente monoéticamente insaturado. El citado líquido acuoso empleado en el presente invento es suficiente para mantener el citado medio acuoso a un pH de aproximadamente 1 a 4, comprendiendo dicho catalizador de reducción-oxidación un catalizador liberador de oxígeno y un componente oxidable, hallándose presente dicho catalizador en una cantidad del 0,01 al 10%, basado en el peso del monómero, y dicho componente oxidable se emplea con respecto al citado catalizador en una cantidad de 1:5 y 4:1, aproximada y respectivamente.
10. Cuando el proceso de elaboración continua alcanza el estado de equilibrio o régimen, las conversiones del material monomérico alcanzan el 70% por lo menos a un material polimérico correspondiente.
- 15.
- 20.

- Los objetos citados y otros se consiguen mediante la polimerización o copolimerización continua de acrilonitrilo, en presencia de una cantidad relativamente grande y constante de polímero.
- 25.

- Los ejemplos siguientes se exponen principalmente a título de ilustración. Ninguno de sus detalles específicos debe traducirse por una limitación del invento, a excepción de los especificados
- 30.

326084

- 5 -

28



en las reivindicaciones adjuntas.

EJEMPLO 1 :

5. Un reactor cilíndrico de cristal que tiene un volumen de aproximadamente 1600 ml y que contiene depresiones en un lado y en el fondo que sirven como deflectores se equipa con un agitador de hélice movido por un motor de aproximadamente 1600 r.p.m. El reactor se equipa también en un punto situado hacia la mitad entre su parte superior y fondo con un tubo de cristal de descarga. Se coloca el reactor en un baño de agua cuya temperatura se regula mediante un serpentín de cobre por el que se bombea agua helada de una forma intermitente.
- 10.
15. Se cargan en el reactor 1600 gramos de una lechada acuosa que contiene un 28% de poliacrilonitrilo preparado en una reacción similar, ajustada a un pH de aproximadamente 3 con ácido sulfúrico y se pone la temperatura a 35°C. Se introduce un chorro de acrilonitrilo que contiene un 3,1% de agua en el reactor a través de un espacio anular alrededor del eje de la hélice del agitador. Se cargan sobre la superficie de la mezcla de reacción del reactor un segundo chorro que comprende una solución acuosa con un contenido de 0,377 gramos de clorato sódico y 1,35
- 20.
25. gramos de sulfito sódico por cada 100 gramos de acrilonitrilo, es decir, 2,93 gms de clorato de sodio y 10,5 gms de sulfito de sodio por cada litro de agua y un tercer chorro consistente en una solución acuosa de ácido sulfúrico con un contenido de 0,64 gramos de
30. ácido por cada 100 gramos de acrilonitrilo, es decir,

326084

- 6 -

28



5,0 gramos por litro de agua. Se hacen correr cada uno de los chorros de una forma continua a una velocidad de 236 ml. por hora, dando como resultado una concentración del 27,9% de monómero en la carga y un tiempo medio de permanencia de 2,2 horas.

5. Se mantiene la temperatura de los reactivos a aproximadamente 35°C y se descarga el polímero formado por rebose a través del tubo de descarga del reactor. Al cabo de siete horas y media el pH de la mezcla de la reacción es de 2,5 y se obtiene un 89% de producción de un polímero que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 75.000.

10. En este ejemplo, la concentración de monómero en la carga de alimentación fue del 27,9%. En el reactor constituyó aproximadamente un 3% del mismo, mientras que la concentración de polímero en el reactor fue igual a aproximadamente un 24,9%. La proporción de sulfito de sodio con respecto al clorato de sodio fue de aproximadamente 3,58:1 y el porcentaje de catalizador, basado en el peso del monómero, fue de aproximadamente un 0,38%.

15. EJEMPLO 2 :

Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1. El primer chorro de alimentación consiste en acrilonitrilo con un contenido de un 3,1% de agua, el segundo chorro de alimentación consiste en una solución que contiene 1,68 gramos de persulfato de amonio por 100 gramos de acrilonitrilo, es decir, 13,0 gms por litro de agua; el tercer chorro comprende una solución que contiene 0,69 gm de metabisulfito de sodio

20.
25.
30.

326084 - 7 -



por 100 gramos de acrilonitrilo, es decir 5,35 gms por litro de agua.

Al cabo de 6 horas se obtiene un 92,6% de producción de un polímero que tiene un peso molecular de aproximadamente 71.200.

5.

El porcentaje de concentración del monómero en la carga de alimentación fue del 27,6. El porcentaje de concentración del monómero en el reactor fue del 2,0, y la concentración del polímero del reactor fue de aproximadamente un 25,6%. El porcentaje del catalizador, basado en el peso del monómero fue del 1,68% y la proporción entre activador y catalizador fue de 0,41:1.

10.

EJEMPLO 3 :

15.

Se sigue el procedimiento del Ejemplo 2 a excepción de que las velocidades de alimentación son de 400 ml por hora y de que se usan 0,84 gm de persulfato amónico y 1,7 gm de metabisulfito sódico por 100 gramos de acrilonitrilo, es decir, 3,84 gms de persulfato y 7,78 gms de metabisulfito por litro de agua.

20.

Después de 4,3 horas el pH de la mezcla de reacción es de 3,6 y se obtiene una producción del 88% de un polímero que tiene un peso molecular medio de 169.000.

25.

El catalizador liberador de oxígeno se halla presente en una cantidad de aproximadamente un 0,84% basado en el peso del monómero y la proporción de componente oxidable a catalizador es de 2,02:1. La concentración de monómero en la carga de alimentación

30.

326084 - 8 -



es del 27,6% y la concentración de monómero en el reactor es de 3,3%, y la concentración de polímero en el reactor es del 24,3%.

EJEMPLO 4 :

5. Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1 a excepción de que se mantiene la temperatura a 60°C.

Al cabo de 8,75 horas el pH de l producto es de 2,6 y se obtiene una producción del 76,5% de un polímero que tiene un peso molecular de 57.600.

10. La concentración de monómero de la carga de alimentación es del 27,6%, la concentración de monómero del reactor es del 6,5% y la concentración de polímero del reactor es de aproximadamente un 21,1%. El porcentaje de catalizador liberador de oxígeno, basado en el peso del monómero es del 0,38% y la proporción de componente oxidable a catalizador es de 3,58:1.

15.

EJEMPLO 5 :

Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1.

20. El primer chorro de alimentación es de acrilonitrilo que contiene 3,1% de agua. El segundo chorro contiene 5 gramos de alilamina por 95 gms de acrilonitrilo, es decir, 40,8 gms por litro de agua, 1,03 equivalentes de ácido sulfúrico por mol de alilamina, es decir, 36,3 gms por litro de agua y 1,63 gramos de persulfato de amonio por 100 gramos de acrilonitrilo, es decir, 12,6 gms por litro de agua. El tercer chorro de alimentación contiene 0,34 gms de metabisulfito de sodio por 100 gms de acrilonitrilo, es decir, 2,64 gms por litro de agua.

25.

30.

326084



Cada uno de los chorros se introduce en el reactor a una velocidad de 236 ml por hora con un tiempo de permanencia de 2,4 horas.

5. Al cabo de 10,5 horas el pH del producto es de 3,5 y se obtiene una producción del 69,2% de un copolímero con un peso medio molecular de 69.700. La concentración del polímero en el reactor cuando la polimerización alcanza su estado de régimen permanente es de aproximadamente el 19%; la concentración de monómero en el mismo es de aproximadamente un 8,5% y la concentración de monómero de la carga de alimentación es del 27,6%.

10. El porcentaje de catalizador, basado en el peso del monómero, es del 1,55% y la proporción de activador a catalizador es de aproximadamente un 0,21:1.

15. Los siguientes ejemplos se llevan a cabo en un aparato como el ilustrado en la única figura del plano adjunto. Este aparato consiste en un reactor cilíndrico de acero inoxidable 1 con una capacidad de elaboración de aproximadamente 57 litros. Este reactor se equipa con un agitador de turbina radial 2. Una bomba de circulación centrífuga de acero inoxidable 3 sirve para sacar material del fondo del reactor a través de un conducto de aspiración de 25,4 mm 4 y forzarlo a pasar por un termopermutador de acero inoxidable refrigerado por agua 5 para regresar al reactor 1 en un punto situado por debajo de la superficie de su contenido. Los chorros de alimentación 6, 7 y 8 procedentes de los depósitos

20.

25.

30.

326084



9, 10 y 11, respectivamente, se bombean en el conducto de aspiración 4 de la bomba de circulación 3 al reactor 1.

5. El reactor 1 está equipado con una conexión de rebose por gravedad 12 a un depósito colector 13 por lo que se mantiene un nivel constante de elaboración en el reactor. El material recogido en el depósito 13 puede mantenerse en el mismo en ausencia de aire o llevarse a otro recipiente o serie de recipientes para su posterior polimerización; puede tomarse como producto final sin tratamiento adicional, puede tratarse para detener el procedimiento de polimerización antes de completar la conversión del monómero y/o recuperar el monómero no convertido. La última alternativa se ilustra en el plano, en el que existe un dispositivo 14 para introducir una solución de corta detención, es decir, álcali, del depósito 15 en el depósito colector 13, y un dispositivo 16, para sacar lechada al objeto de recuperar monómero.
- 10.
- 15.
20. Se introduce un gas inerte, como puede ser dióxido de carbono en el reactor en 17 para proporcionar una atmósfera inerte.
- Para el funcionamiento de este aparato se carga una lechada acuosa del polímero preparado anteriormente en el reactor 1 donde, con agitación, se hace circular y se calienta a la temperatura deseada. Entonces se desairea la lechada de cualquier forma deseada como, por ejemplo, por adición de rayaduras o virutas de nieve carbónica y, si fuera necesario, se ajusta el pH mediante la adición de ácido sulfúrico.
- 25.
- 30.



Entonces se ponen en marcha las diversas bombas contadoras 17a , 18 y 19 que suministran los componentes de alimentación 6, 7 y 8 respectivamente y, después de ajustarlas en las proporciones necesarias, se dejan funcionar de una forma constante durante la operación.

5. La instalación se mantiene a una temperatura constante por regulación del agua refrigerante del termopermutador 5 en la instalación de circulación.

10. Cuando la instalación ha estado funcionando durante un período de tiempo suficiente para que se hayan descargado varios volúmenes del reactor por el conducto de rebose 12 en condiciones esencialmente constantes, se asume que se ha conseguido un estado de equilibrio y se sacan muestras para determinar la conversión del monómero, peso molecular del polímero, etc.

15. EJEMPLO 6 -

Las siguientes condiciones se dan por ciertas en la realización del procedimiento general descrito con relación al aparato ilustrado:

20. Alimentación:

	(0,3% H_2SO_4) Acuoso	kgs/hr ...	22,33
	Catalizador (15,0% Na_2SO_3 , 4,22% $NaClO_3$ (solución acuosa)	kgs/hr ...	1,01
25.	Monómero (97% acrilonitrilo 3% agua)	kgs/hr ...	11,73
	Temperatura de reacción	$^{\circ}C$	35
	Duración de la reacción (aproximadamente)	hrs	9
	Tiempo de permanencia	hrs	1,69

30. La reacción se termina parando todas las



bombas de alimentación y añadiendo suficiente solución de carbonato de sodio al 10% al contenido para poner el pH en el reactor a aproximadamente 9 lo antes posible. Se desaguan 59,34 kgs de lechada del reactor y se filtran en una centrifugadora de 60,9 cm. Esto produce 29,4 kgs. de torta centrífuga con un contenido de agua del 41%, lo que representa un 90% de conversión. El polímero tiene un peso molecular medio de aproximadamente 75.000.

10. EJEMPLO 7 :

Se repite el procedimiento anterior bajo las siguientes condiciones:

Alimentación:

	(0,25% H ₂ SO ₄) Acuoso	kg/hr ...	18,9
15.	Catalizador (15,0% Na ₂ SO ₃ , 4,22% NaClO ₃ (solución acuosa)	kg/hr ...	1,05
	Monómero (95% acrilonitrilo 5% metilacrilato con un 35% de agua)...	kg/hr ...	11,79
	Temperatura de la reacción	°C	36,5
20.	Duración de la reacción (aprox.) ..	hrs	15
	Tiempo de permanencia	hrs	1,85

Se centrifuga todo el material rebosante del reactor desde el principio hasta el fin de esta operación produciendo 281 kgs. de torta húmeda equivalentes a 177,12 kgs de copolímero seco incluyendo 16,76 kgs de polímero precursor añadido al principio de la operación. La producción de 160,36 kgs. de polímero seco neto se obtiene de una carga neta de monómero de 176,21 kgs, lo que representa el 91% de la conversión. El peso molecular medio del copolímero

30.

326084



es de aproximadamente 78.600.

La concentración de monómero en la carga de alimentación es del 36,0%, la concentración de monómero en el reactor es del 3,2% y la concentración de polímero en el reactor es del 32,8%. El porcentaje del catalizador liberador de oxígeno, basado en el peso del monómero, es de 0,39% y la proporción de componente oxidable a catalizador es de 3,56:1.

5.

EJEMPLO 8 :

10.

Se repite el procedimiento descrito anteriormente con relación al aparato ilustrado bajo las siguientes condiciones:

Alimentación:

15.

Agua kgs/hr... 19,47

Catalizador I (2,12% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ solución acuosa)..... kgs/hr... 0,828

Catalizador II (10,00% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ en solución acuosa kgs/hr... 0,829

20.

Monómero (95% acrilonitrilo 5% metil acrilato mezclados con un contenido del 2% de agua) kgs/hr... 11,52

Temperatura de la reacción $^{\circ}\text{C}$... 35,3

Duración de la reacción (aprox.) ... hrs ... 13½

Tiempo de permanencia aproximado ... hr 1,97 *

25.

* El volumen del reactor en el nivel de rebose ligeramente mayor que en los ejemplos anteriores.

Se obtiene un 96,4% de conversión a copolímero con un peso molecular medio de aproximadamente 167.000 basado en el material final del reactor solamente.

30.



5. La concentración de monómero de carga de alimentación es del 34,6%. La concentración de monómero del reactor es del 1,03% y la concentración de polímero en el reactor es del 33,3%. El porcentaje de catalizador, basado en el peso del monómero, es del 0,74%, y la proporción de activador con respecto al catalizador es de 0,21:1.

10. En los ejemplos anteriores (Ejemplos 1-8) se verá que la concentración de monómero en la carga o alimentación es de aproximadamente el 28% en los ejemplos 1-5 hasta aproximadamente un 36% en los ejemplos 7. Las concentraciones de monómero de este orden de magnitud producen cantidades sensiblemente constantes de polímero en la zona de la polimerización del orden de aproximadamente el 19% (Ejemplo 5) a aproximadamente el 33% (Ejemplo 8) del peso total del polímero en suspensión. La cantidad de concentración de monómero en la zona de polimerización con la suspensión de polímero descrita es igual a aproximadamente un 1,3% del total del polímero en suspensión, como en el Ejemplo 8, a aproximadamente un 8,5% como en el Ejemplo 5.

15. El polímero usado en los ejemplos anteriores como precursor variará, naturalmente, según las condiciones en que se produzca. Si se genera in situ comenzando la operación como si se tratara de un proceso en tandas o si se había preparado con antelación, sus propiedades diferirán considerablemente como, por ejemplo, el peso molecular del producto

20. polímero deseado y el proceso continuo de polimeriza-

25.

30.



- ción del invento se deberá dejar proseguir hasta que se halla purgado el polímero de iniciación y se haya establecido un estado de régimen o equilibrio antes de que se recoja producto alguno de polimerización.
5. Así en los ejemplos 6 y 8 solo se considera el contenido del reactor como representativo de las condiciones de estado de equilibrio y se tira el material de rebose. Ese experimento es útil para reunir datos.
- No obstante, cuando se sabe, como en el
10. Ejemplo 7, que el polímero de iniciación es aproximadamente equivalente al polímero deseado producido en estado de régimen y dicho estado se puede establecer con rapidez, se recogerá todo el material polimerizado de rebose y del reactor. Este tipo de operación es ideal, naturalmente.
15. EJEMPLO 9 :
- Se disuelven 7,1 partes de un copolímero del 95% de acrilonitrilo y el 5% de metilacrilato con un peso molecular de aproximadamente 82.000 en 92,9 partes de una solución de tiocianato de calcio acuoso al 48,5%. Durante la mezcla y operaciones subsiguientes se cubre la solución con nitrógeno. Se filtra la solución, que tiene un pH de 6,1, y se deja después al vacío hasta que se halla libre de burbujas. La viscosidad de la solución medida por el tiempo que tarda
20. una bola de Monel de 3,18 mm en atravesar 20 cm de la solución a 61°C es de 27,6 segundos.
25. La solución del polímero se calienta en una cabeza de hilera calentada al vapor, según se indica
30. en la aplicación copendiente de Arthur Cresswel, Nº de



- Serie 201.823 presentada el 20 de Diciembre de 1950 y actualmente abandonada y después se extruye por una hilera con 40 orificios de 90 micras de diámetro en agua a 0°C. El hilo de filamentos múltiples coagulado se conduce por el baño coagulante frío en una distancia de 3,96 metros y entonces a una polea de guía que estira el material gelificado frío un 25%. El hilo gelificado se conduce después por un baño de estiraje con agua a 99°C y de allí a una segunda polea guía que imparte un estiraje adicional del 700%. Desde esta segunda polea guía el hilo se dirige a un par de rodillos de secado al calor convergentes. Bajo una tensión tal que el estiraje total aplicado al hilo entre el baño coagulante y los rodillos de secado es del 880%. Antes de secarse se trata el hilo con una dispersión al 1% de sal de diguanidinio de mono-octadecil sulfosucinato, según se explica en la solicitud copendiente de Joseph J. Carnes y otro, N° de Serie 175.296, presentada el 21 de Julio de 1950, actualmente Patente N° 2.652.348, fechada el 15 de Septiembre de 1953. El hilo seco, según sale de los rodillos de secado pasa por una ramura caliente a 287°C y se deja contraer un 11,2%, según se explica en la solicitud copendiente de Arthur Cresswell e Irvin Wison, N° de Serie 97.786 de 8 de Junio de 1949, actualmente Patente N° 2.558.733 fechada el 3 de Julio de 1951. Después se retuerce el hilo mediante anillo 8,9 vueltas por cada 25,4 mm y se enrolla en una bobina.

El hilo de filamentos múltiples acabado tiene las características siguientes:

326084



Denier	Tenacidad, gramos por denier.		Porcentaje de alargamiento.	
	Seco	Húmedo	Seco	Húmedo
5. 91	4,94	5,01	14	15

10. Los pesos medios moleculares dados en los ejemplos anteriores y en otras partes de la presente Memoria y reivindicaciones, se obtienen multiplicando la viscosidad en centipoises del 1% de una solución acuosa (60%) de tiocianato de sodio a 40°C medidos en un viscosímetro Ostwald-Fenske por un factor de 3500. Esto da un factor sensiblemente idéntico al obtenido partiendo de la ecuación de Staudinger expuesta en las Patentes Norteamericanas 2.404.713 y 2.426.719.

15. El invento se refiere principalmente a la polimerización de acrilonitrilo y a la copolimerización de acrilonitrilo con hasta un 15% en peso de otros compuestos no saturados monoétílicamente que sean copolimerizables con él y que sean solubles en agua hasta el grado de un 1% por lo menos. Si se destina el copolímero a la hilatura de fibras, como en el ejemplo 9, se eligen preferentemente comónómeros que impartan propiedades particulares deseables a la fibra hilada, es decir, características hidrofílicas aumentadas, mayor afinidad con los tintes, etc., como pueden ser el hidroxí-etil metacrilato, metilacrilato, alcohol alílico, metil vinil cetona, alil amina, los aminoestirenos, piridina de vinilo, ésteres de alcohol amino de ácidos acrílicos, metacrílicos, fumáricos

20.

25.

30.



y maleicos, sales de ácido de los anteriores compuestos amino y otros.

- No obstante, nuestro invento comprende de una forma amplia el uso de un comonomero de cualquier compuesto polimerizable monoétílicamente insaturado,
5. sin que importe su solubilidad en agua, que se puedan incorporar en la lechada de reacción en la cantidad deseada (no superior al 15% aproximadamente) sin que produzcan la separación de una fase adicional del
 10. monómero en condiciones de reacción. La solubilidad absoluta en el agua del comonomero no es un factor de gran importancia porque el comonomero se halla presente en la solución de acrilonitrilo que contiene polímero sólido en dispersión. Así, un comonomero que no
 15. sea suficientemente soluble en agua puede hallarse en la solución del acrilonitrilo. Aún más, soy de la opinión de que algo de monómero y/o comonomero es adsorbido en las superficies del polímero. Por consiguiente, se pueden elegir comonomeros apropiados del grupo de
 20. los compuestos monoétílicamente insaturados incluyendo el estireno, estirenos sustituidos con alquil, como los o-, m-, y p-metil estirenos, alfa, para-dimetil estireno, 2,4-dimetil estireno, etc., acrilamida, metacrilamida, metacrilonitrilo, ácido acrílico, ácido
 25. metacrílico, ésteres alquílicos y las sales de ácidos acrílicos y metacrílicos, acetato de vinilo, monoalil ftalato y otros. También se pueden usar, naturalmente, las mezclas de dos o más comonomeros. Se verá que algunos de estos compuestos son solubles en agua
 30. y algunos son insolubles en dicho elemento.



326084

Segun el procedimiento, en estado de equi-

librio o de régimen, la mezcla de la reacción contiene de aproximadamente un 10% a aproximadamente un 40% del polímero que se ha de formar y de aproximadamente un 1% a aproximadamente un 10% del monómero empleado.

5.

Se pondrá fácilmente de manifiesto, naturalmente, que en un proceso continuo de polimerización, de acuerdo con el presente invento, cuando la zona de la polimerización contiene cantidades del 10 al 40% de polímero y, preferiblemente, del 19 al 40%, y del 1 al 10% de monómero, una carga de alimentación continua para mantener dicha composición en estado de régimen o equilibrio debe contener necesariamente un

10.

mínimo del 11% de monómero y un máximo del 50% de monómero y, preferiblemente, del 20 al 50% de monómero. Esto se ilustra en los Ejemplos 1 a 8, en los que la suma de concentración de polímero en la zona de la polimerización y la concentración de monómero de la misma es aproximadamente igual a la concentración en peso del monómero en la carga de alimentación de dicha zona en estado de equilibrio.

15.

20.

Se ha averiguado, de acuerdo con el procedimiento, que la polimerización puede efectuarse en presencia de una cantidad relativamente grande y sensiblemente constante del polímero que se ha de producir, siendo esta cantidad de aproximadamente el 10% al 40% del peso de la mezcla de la reacción. La concentración del polímero influye notablemente, tanto en la velocidad de la reacción, como en las características físicas del polímero producido. Así, el procedimiento da por

25.

30.



- resultado una velocidad y rendimiento aumentadas de polimerización y habrá muy poco o nada de monómero para recuperar particularmente si se realiza una segunda etapa de polimerización que puede consistir
5. simplemente en retener la operación durante un cierto tiempo en ausencia de aire. El procedimiento resulta económico debido al mayor rendimiento del equipo de cualquier tamaño o, como consecuencia, una ventaja que supone el invento, es poder emplear equipo más pequeño que el necesario, por ejemplo, por procedimientos de elaboración en tandas para producir la misma cantidad de polímero.
- 10.

Son apropiadas las temperaturas relativamente bajas para la polimerización, o sea entre 20° y 70°C.

15. Se prefiere realizar la polimerización a una temperatura comprendida entre 30° y 40°C.

- Es conveniente realizar el procedimiento del presente invento en ausencia de oxígeno, porque produce un efecto inhibitor sobre la polimerización. Se pueden usar gases inertes apropiados como son el nitrógeno y el dióxido de carbono para desplazar el aire de la zona de reacción.
- 20.

- El invento no queda limitado al uso de un catalizador de polimerización en particular aunque, definitivamente, los preferidos son aquellos con contenido de oxígeno y al menos parcialmente solubles en agua. El catalizador ideal es aquel que produzca una alta conversión de monómero en un corto período de tiempo a unos 35°C porque de otro modo, se acumula la concentración de monómero y produce gelificación. Se
- 25.
- 30.



326084

- han obtenido excelentes resultados utilizando catalizadores de reducción-oxidación como el de ácido clórico y bisulfito descrito y reivindicado en la solicitud copendiente de Arthur Cresswell, N° de Serie 208.979 presentada el 1 de Febrero de 1951, actualmente Patente N° 2.751.374, fechada el 19 de Junio de 1956, y los que comprenden compuestos peroxídicos y sulfoxídicos, como es el catalizador de persulfato de amonio y bisulfito de sodio, descrito en las Patentes Norteamericanas N° 2.436.926 y 2.462.354. Aunque algunos compuestos catalizadores pueden mezclarse y alimentarse como una solución, pudiera ser necesario o conveniente usar dos soluciones dosificadas por separado. Los ejemplos ilustran ambos métodos.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- En la Patente Norteamericana, citada anteriormente, N° 2,751.374, es en general conveniente una cantidad de ácido clórico como catalizador comprendida entre 0,01% al 1%, basada en el peso del monómero. Las cantidades correspondientes de ácido sulfuroso o ácido hidrosulfuroso, basadas en el peso del monómero, quedan comprendidas entre un 0,03% a un 3% de ácido sulfuroso y de un 0,015% a un 1,5% de ácido hidrosulfuroso.
- Las proporciones relativas en peso de ácido clórico con respecto al ácido sulfuroso son de 1:2 a 1:4 y las proporciones relativas, en peso, de ácido clórico á ácido hidrosulfuroso son de aproximadamente 1:1 a 1:2 respectivamente.
- En la Patente Norteamericana N° 2.436.926,



- la substancia productora de oxígeno soluble en agua, como por ejemplo, sal de perbisulfato, se emplea en una cantidad del orden del 0,1 al 10%, basada en el peso del monómero, y preferiblemente en una cantidad del orden del 0,1 al 4%, basada en el peso del monómero, y la cantidad de adyuvante y activador empleado variará entre 0,1 a 1 porción molar, basada en el catalizador empleado, y preferiblemente en una cantidad entre el 0,05 al 2%, basado en el peso del monómero.
- 5.
10. Con respecto a la Patente Norteamericana Nº 2.462.354 se puede emplear de un 0,01% al 5% de catalizador liberador de oxígeno y preferiblemente del 0,1% al 4% basado en el peso del monómero, y del 0.001% al 5% de un componente oxidable. En general,
15. las proporciones preferidas del componente con contenido de un compuesto sulfuro- oxidable son aproximadamente del orden de 0,05% al 0,5%, basado en el peso del monómero.
20. Según se indica en la descripción y ejemplos anteriores, la proporción entre el componente oxidable y el catalizador liberador de oxígeno es de 1:5 y 4:1 respectivamente. Así, los Ejemplos 1, 4, 6 y 7 indican proporciones de 3,58 y 35:1, respectivamente, mientras que los Ejemplos 2,3, 5 y 8 indican proporciones de 0,41; 2,02; 0,21 y 0,21:1, respectivamente.
25. Pueden añadirse varios modificadores, como promotores de catalización y compuestos transferentes. El hierro, cobre y plata presentes en forma de una sal soluble en cantidades muy pequeñas del orden de 2-50 ppm son particularmente convenientes, especialmente en
- 30.

326084

- 23 -



- unión con un catalizador de ácido clórico y bisulfito, puesto que aumentan la velocidad de polimerización. Mercaptanes que son lo suficientemente solubles en agua, pero no demasiado volátiles como, por ejemplo,
5. los laurílicos y dodecílicos tienen también la tendencia a aumentar la velocidad de la polimerización y al mismo tiempo su uso da por resultado la producción de un polímero de peso molecular bajo. El peso molecular puede reducirse también mediante el empleo de
10. alcoholes, como son el alcohol alílico, isopropanol y otros semejantes.

- El invento tiene la ventaja de que con ciertas formulaciones de catalizador, se necesita solamente de un 25% a un 50% de la cantidad de catalizador necesaria en los procesos anteriores en tandas en
15. la polimerización de acrilonitrilo para obtener polímeros de pesos moleculares comparables. Las mezclas de reacción poseen por consiguiente una mejor estabilidad al calor y se mejora el color del polímero.

- Quizá la mejora más sorprendente conseguida con el procedimiento continuo del invento para la polimerización de acrilonitrilo es la producción de lechadas flúidas de polímero que pueden bombearse y manejarse con gran cantidad de sólidos del orden del
20. 35% al 40%. Aún más, estas lechadas pueden centrifugarse con un contenido bajo de agua del orden del 25% al 35% y disolverse directamente en tiocianato si se va a emplear el polímero para la hilatura de fibras. En procesos semejantes de elaboración en tandas una
25. lechada que contenga aproximadamente un 7% de sólidos
- 30.



5. resulta espesa y difícil de manejar. Aún más, cuando se centrifuga, la torta centrífuga contiene aproximadamente un 80% de agua y no se puede usar directamente para formar una solución en tiocianato como medida preparatoria para la hilatura.
10. No se desea limitar este invento a cualquier teoría en particular, pero creemos que esta notable diferencia en las propiedades físicas de los polímeros es el resultado de su estructura real. Cuando se observan y estudian al microscopio, los polímeros y copolímeros de acrilonitrilo producidos con técnicas anteriores, poseen una estructura suelta y floja, mientras que los polímeros y copolímeros similares preparados según este invento, tienen la forma de partículas discontinuas redondeadas extremadamente compactas.
15. Naturalmente, existe una relación definida entre las características de importancia del procedimiento del invento y la elaboración del producto deseado, a saber, una lechada flúida con un contenido de gran cantidad de sólidos. La agitación es un factor de importancia. Las lechadas flúidas conseguidas con el procedimiento son solamente flúidas cuando se someten a agitación y, por consiguiente, la agitación
20. debe ser suficiente para mantener la fluidez de la suspensión de polímero. Cuando se las deja reposar las lechadas se espesan. Así, si se producen puntos muertos en cualquier parte del reactor, comienza a tener lugar el espesamiento, no se expulsa en ese
25. lugar el calor de la polimerización y pronto se soli-
- 30.

326084

- 25 - 28 ABR.



difica toda la masa. No se puede especificar la cantidad de agitación excepto como referencia a un factor dado. Deberá ser suficiente para producir turbulencia, preferiblemente sin salpicar y para someter cada parte de la masa a un intenso esfuerzo cortante periódicamente.

5.

Las grandes cantidades de finos de polímero en suspensión dan lechadas espesas y tiene gran importancia el mantener la mayoría de las partículas dentro de unos límites de tamaño de 10 a 50 micras. Esto se puede controlar manteniendo la alimentación constante, temperatura constante, y otros factores. La agitación es también un factor de importancia en el control del tamaño de partícula del polímero que por sí sola no vencería el efecto de las partículas que se hallen por debajo del límite de tamaño de partículas deseado.

10.

15.

Antes se ha indicado que la polimerización puede realizarse a una temperatura comprendida entre 20°C y 70°C. No obstante, no se debe dejar que suba la temperatura rápidamente por ninguna razón, es decir, deberá ser sensiblemente constante o la lechada se espesará. Así, la polimerización puede realizarse a 30°C o a 60°C con resultados satisfactorios, pero no es conveniente comenzar con una temperatura y cambiar bruscamente a la otra a la mitad de la reacción.

20.

25.

La concentración de monómero en la mezcla de la reacción debe mantenerse baja puesto que la mezcla tiene la tendencia a espesar cuando la concentración es alta. Este factor se establece mediante los

30.

326084²⁶ - 28



datos siguientes obtenidos con mezclas sintéticas:

Partes en peso			Lechada	
Polímero	Monómero	Agua		
5.	30	9	70	Flúida
	30	10	60	Ligeramente menos flúida
	30	20	50	Pasta espesa
	35	0	65	Flúida
10.	35	10	55	Regularmente flúida
	20	10	70	Flúida, fase rápida de separación

15. En la práctica, ocurren otros cambios, como por ejemplo, el tamaño de partícula, cuando la concentración de monómero se acumula y se hace mayor su efecto sobre la fluidez de la lechada. En general, la concentración en la mezcla de la reacción debe mantenerse constante dentro de los límites del 1% al 10% aproximadamente.

20. Si se desea, la lechada de polímero producida por el procedimiento del invento puede almacenarse en un depósito o una serie de depósitos y polimerizarse después con exclusión de aire y, cuando fuera necesario, añadiendo más catalizador. En cualquiera de esas etapas adicionales de polimerización la concentración de monómero en la mezcla de la reacción deberá hallarse por debajo del 1%.

25.

30. El proceso de polimerización del invento, se lleva a cabo en una solución acuosa o dispersión en ausencia de cualquier cantidad sensible de agente

326084

- 27 -



- o compuesto que produzca variaciones en la tensión interfacial o tensión superficial de dos cuerpos, es decir, menos de la cantidad que produjera una emulsión de la lechada de reacción en las condiciones de la reacción. Es preferible en cualquier caso, cuando se elaboran polímeros o copolímeros de acrilonitrilo para hilatura de fibras, evitar las complicaciones de tener que extraer dicho agente o compuesto de las composiciones del polímero antes de la hilatura. No obstante, existen ocasiones en que la adición de pequeñas cantidades de dichos compuestos es conveniente o aún necesario para poder obtener los resultados apetecidos.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- La mezcla acuosa de la reacción deberá tener un pH de aproximadamente 1 a 4, preferiblemente de 2 a 3, cuyo pH se mantiene mediante la adición de ácido en el chorro acuoso de alimentación o, si se desea, se puede añadir el ácido como alimentación separada con los otros componentes de la mezcla de la reacción. Cuando se emplean catalizadores de reducción-oxidación, se obtienen resultados excelentes con los citados límites del pH.

- 25.
- 30.
- Se pueden incorporar rellenos, tintes, colorantes, plastificantes u otras resinas, naturales o sintéticas y otros productos con los polímeros y copolímeros preparados con el procedimiento, bien antes, durante o después de la polimerización, para la obtención de los productos más apropiados según el uso que se los vaya a dar, es decir, compuestos para moldeado y recubrimiento de superficies, adhesi-

28 ABR. 1956

vos, fibras, etc.

5. Para la preparación de polímeros de acrilonitrilo o copolímeros que se hayan de usar en la elaboración de fibras para hilatura, un peso medio molecular uniforme de 60.000 a 90.000 resulta ser el más conveniente. El procedimiento del invento ofrece la gran ventaja de que se puede obtener un polímero de peso molecular uniforme mediante una operación continua en presencia de una cantidad constante de polímero.
10. Cuando en las reivindicaciones se cita "polimerización" de acrilonitrilo, se pretende comprender dentro del término la polimerización de acrilonitrilo con otros monómeros polimerizables, es decir, comonómeros, para formar copolímeros, puesto que es obvio que comprende la polimerización de acrilonitrilo, en su sentido más estricto, para producir homopolímeros de acrilonitrilo.
15. Esta solicitud es una continuación parcial del Nº de Serie 227.643, presentada el 22 de Mayo de 1951, con el título de "Procedimientos Continuos para la Polimerización de Acrilonitrilo", actualmente Patente Número 2.777.832, editada el 15 de Enero de 1957.
20. Se verá claramente que en una elaboración continua de polimerización, según el presente invento, cuando la zona de polimerización contiene cantidades del 10% al 40% de polímero y del 1% al 10% de monómero, una carga de alimentación suficiente para mantener dicha composición en estado de régimen debe contener necesariamente un mínimo del 11% de monómero y un
- 25.
- 30.



- máximo del 50% de monómero. Esto queda claramente demostrado en los ejemplos 1-8, en los que la suma de la concentración de polímero en la zona de polimerización y la concentración de monómero en dicha zona es igual a la concentración en peso de monómero en la carga de dicha zona.
- 5.

- N O T A -

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción, por 10 años en España: "PROCÉDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COPOLIACRILONITRILO"; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.

- 1ª.- Procedimiento para la obtención de copoliacrilonitrilo, caracterizado porque comprende la alimentación continua, para polimerización, de acrilonitrilo con hasta un 15% aproximadamente, en peso, de un compuesto diferente monoétílicamente insaturado, copolimerizable con el mismo, en una zona agitada de polimerización, ocurriendo dicha polimerización en presencia de un catalizador de oxidación-reducción, que comprende un compuesto peroxídico soluble en agua y un compuesto sulfoxídico soluble en agua, hallándose presente dicho catalizador en una cantidad del orden del 0,1 al 10%, aproximadamente, basado en el peso del monómero, empleándose dicho
- 20.
- 25.
- 30.

326084

- 30 -

28 ABR. 1950



- componente sulfoxídico con respecto al citado catalizador en una proporción de 1:5 y 4:1, respectivamente, por lo que el empleo de dicho procedimiento continuo en estado de equilibrio o régimen da por resultado la conversión de por lo menos un 70% aproximadamente del material monómero al material polimérico correspondiente, siendo dicha zona una suspensión acuosa de polímero con un pH comprendido entre 1 y 4, con un contenido de aproximadamente 2 a 50 partes por millón de hierro en solución y con una concentración de monómero del 1 al 10% aproximadamente y una cantidad sensiblemente constante de polímero en forma de partículas discontinuas redondeadas y compactas, siendo dicha cantidad del 19% al 40% del peso de la suspensión, manteniéndose la citada zona en condiciones de estado de régimen o permanente, incluyendo una temperatura sensiblemente constante comprendida entre 20°C y 70°C, siendo la concentración de monómero en la carga de alimentación de aproximadamente un 28% a aproximadamente un 36 % del peso total de la carga continua, con lo que se mantiene sensiblemente constante la concentración del monómero y polímero en la zona de polimerización.
- 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación
25. 1ª, caracterizado porque el catalizador de oxidación-reducción utilizado para la polimerización está compuesto por ácido clórico y un ácido elegido del grupo consistente en ácido sulfuroso e hidrosulfuroso.
- 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación
30. 1ª, caracterizado porque se alimenta a la zona agitada

326084

- 31 -



de polimerización una mezcla compuesta por el 95% en peso de acrilonitrilo y el 5% en peso de acrilato de metilo.

5. 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la mezcla de alimentación está compuesta por un 90% en peso de acrilonitrilo, un 5% de acrilato de metilo y un 5% en peso de alilamina.
10. 5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque comprende la introducción continua, de una zona primaria de polimerización a una zona secundaria agitada de polimerización bajo una atmósfera inerte, de una mezcla acuosa de reacción del polímero que contiene de un 1 a un 10% de monómero que comprende acrilonitrilo y hasta un 15% en peso de un compuesto diferente monoetílicamente insaturado, copolimerizable con el mismo, un catalizador de polimerización y aproximadamente de un 19 a un 40% en peso de polímero; el someter dicha mezcla de reacción de polímero a unas condiciones de polimerización de estado prácticamente permanente, incluyendo una temperatura constante comprendida entre 20 y 70°C; y extraer una suspensión acuosa fluida de polímero de la citada zona secundaria de polimerización, estando reguladas de tal forma la introducción de la citada mezcla de reacción del polímero de la zona primaria y la extracción de dichas suspensiones de polímero acuoso y fluido, que la citada zona secundaria de polimerización contenga una cantidad sensiblemente constante de polímero, siendo
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

326084⁻³²⁻



dicha cantidad del orden de aproximadamente el 19% a aproximadamente el 40% del peso de la mezcla de reacción del polímero y conteniendo dicha suspensión acuosa flúida hasta un 40% de polímero.

5. 6ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque comprende la alimentación continua de cantidades constantes de una composición de monómero polimerizable soluble en agua que contiene entre un 28 y un 36% de monómero en peso y consistente en acrilonitrilo y hasta un 15% en peso de un compuesto diferente monoétílicamente insaturado, copolimerizable con el mismo, un catalizador de polimerización y agua en el conducto de recirculación de un reactor de polimerización donde se mezcla con la suspensión de polímero acuoso en recirculación procedente de dicho reactor de polimerización para formar una mezcla de reacción que contiene de un 1 a un 10% de composición de monómero, catalizador de polimerización y de un 19 a un 40% en peso de polímero en forma de partículas disgregadas redondeadas;
10. pasar dicha mezcla de reacción por el citado reactor de polimerización donde se somete a unas condiciones de polimerización de estado sensiblemente permanente o de régimen, incluyendo agitación y una temperatura sensiblemente constante del orden de 20°C a 70°C;
15. recircular la suspensión acuosa en dicho reactor de polimerización a través de un termopermutador y extraer la suspensión de polímero acuoso flúido del citado reactor de polimerización, estando reguladas de tal forma la introducción de la citada mezcla de
- 20.
- 25.
- 30.



326084

- reacción y la extracción de dicha suspensión de polímero acuoso, que el reactor de polimerización contenga una cantidad sensiblemente constante de polímero, siendo dicha cantidad del orden de aproximadamente un 19% a aproximadamente un 40% del peso de la mezcla de la reacción.
5. 7^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la mezcla de la reacción se pasa por un termopermutador en el conducto de recirculación antes de que penetre en el reactor de polimerización.
10. 8^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la suspensión de polímero acuoso flúido sacada del reactor de la polimerización se introduce en una solución alcalina por lo que se detiene la reacción de polimerización.
15. 9^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el compuesto sulfoxídico del catalizador está presente en una cantidad 2:1 a 4:1, respectivamente.
20. 10^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el contenido de monómero, es del orden del 20: al 50% en peso de la carga total de alimentación, y el pH del medio acuoso es de 2 a 3.
25. 11^a.- "Procedimiento para la obtención de copoliacrilonitrilo"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en el dibujo que se acompaña.



326084

Esta Memoria consta de treinta y cuatro
hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 Nov 1936

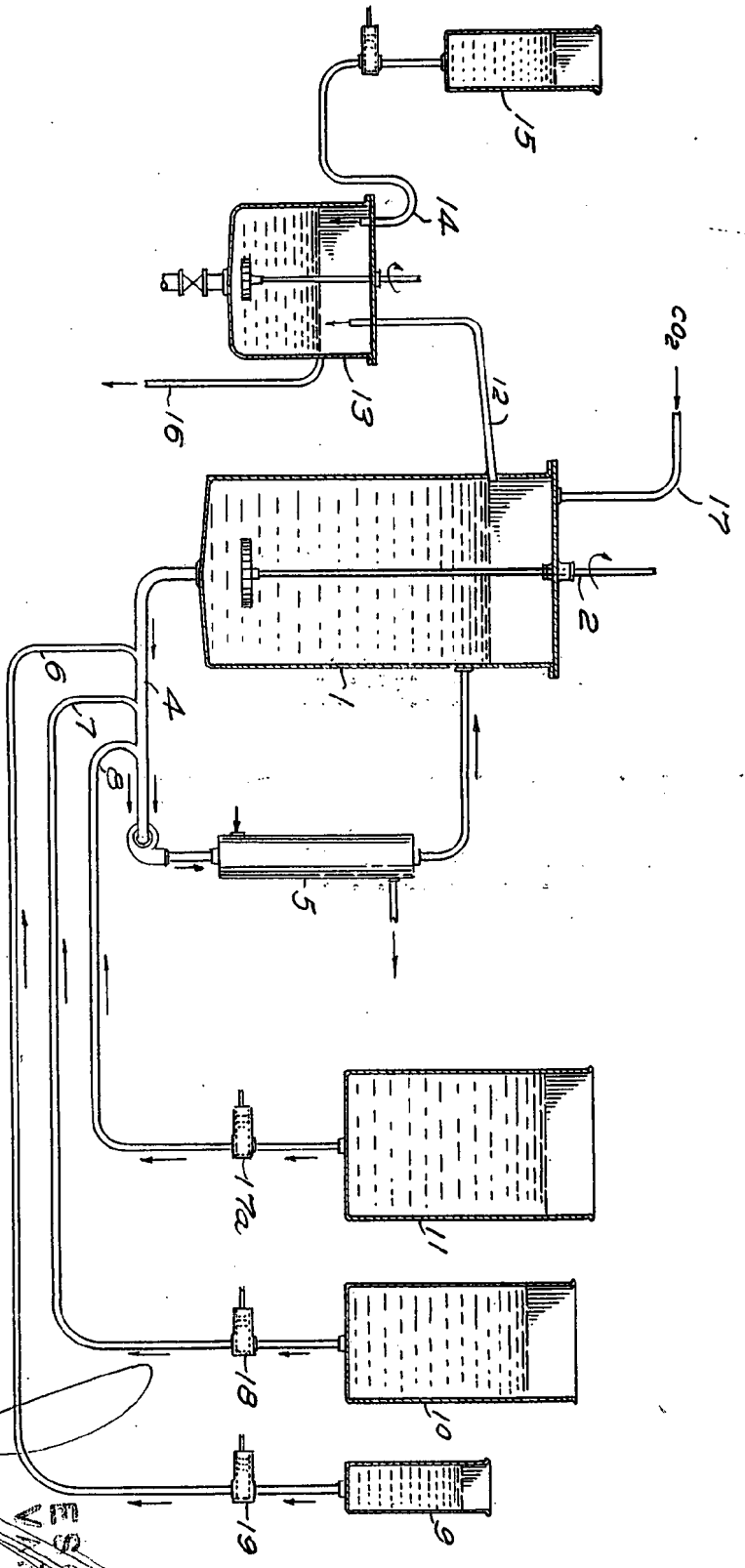
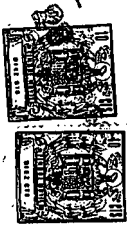
AMERICAN CYANAMID COMPANY,

GOMEZ ALBO Y MODELO
F. Firmado: F. Hernández Ruiz



326084

326084



Madrid
 1. SOREL
 ca. P. FERRAZ, E. SERRANO, 10. D. 10.

ESPECIAL
 A
 VARIAS