

30



PATENTE DE INTRODUCCION

Your Case No. 12.216

326195

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento catalitico para la polimerización por adición".

-----

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

-----

Este invento se refiere a la poli-  
merización de acrilonitrilo y de una forma más parti-  
cular a un nuevo procedimiento para la preparación -  
de polímeros y copolímeros de acrilonitrilo.

5. Ya se conocen, naturalmente, los



polímeros de acrilonitrilo y sus copolímeros con otros compuestos orgánicos polimerizables que contienen por lo menos un doble enlace etilénico. Estos polímeros y copolímeros han alcanzado un amplio uso en la producción de muchos productos industriales valiosos como, por ejemplo, el caucho sintético y, más recientemente, las fibras artificiales.

Se han encontrado dificultades en la polimerización o copolimerización de acrilonitrilo y se han hecho considerables esfuerzos en el desarrollo de procedimientos que se puedan llevar a la práctica en la industria para preparar estos polímeros y copolímeros extremadamente útiles. Recientes desarrollos en la polimerización de acrilonitrilo se han dedicado grandemente a la polimerización en un medio acuoso, según se describe en la Patente Estadounidense nº 2.135.443 y con catálisis de reducción-oxidación que da grandes rendimientos de polímero en un corto espacio de tiempo a temperaturas moderadas. El color del polímero ha resultado bueno y los pesos moleculares dentro de los límites deseados.

En la polimerización de reducción oxidación o polimerización activada por reducción el sistema catalizador es complejo y comprende un agente oxidante, un agente de reducción y algunas veces un activador, resultando una reacción de oxidación-reducción en la formación de intermediarios de radical libre. Estos intermediarios son de, tal naturaleza que pueden servir de iniciadores para la polimerización. Además, la oxidación-reducción debe ocurrir -

326195

- 3 -



bastante despacio para mantener un suministro casi -  
constante de radicales libres durante el transcurso  
de la polimerización.

5. Los sistemas de reducción-oxida-  
ción que comprenden un compuesto peroxídico y un com-  
puesto sulfoxídico como, por ejemplo, persulfato de  
amonio y bisulfito de sodio se han usado para la po-  
limerización y copolimerización de acrilonitrilo; veán-  
se las Patentes Estadounidenses de Jacobson Nº 2.436.926  
10. y de Brubaker y Jacobson Nº 2.462.354.

Uno de los objetos del presente -  
invento es proporcionar un procedimiento nuevo y per-  
feccionado para la preparación de polímeros y copolí-  
meros de acrilonitrilo.

15. Otro de sus objetos es proporcio-  
nar un sistema nuevo de catalizador de oxidación-re-  
ducción útil en la polimerización y copolimerización  
de acrilonitrilo.

20. Es un objeto muy importante del -  
presente invento proporcionar un procedimiento para  
obtener polímeros o copolímeros de acrilonitrilo que  
tengan pesos moleculares uniformes.

25. Los fines anteriores del invento  
y varios otros se consiguen polimerizando o copoli-  
merizando acrilonitrilo en presencia de un cataliza-  
dor de oxidación-reducción que comprende ácido cló-  
rico y o bien ácido sulfuroso o ácido hidrosulfuro-  
so.

30. Hasta el momento se ha propussto  
polimerizar diversos compuestos olefínicos de tipo -



vinílico, cuando dichos compuestos se emulsionan o -  
de otro modo se dispersan en un medio acuoso que com  
prende un sistema de reducción-oxidación para iniciar  
la reacción de polimerización empleando agentes oxi-  
dantes peroxídicos con diversos agentes reductores -  
5. como iniciadores de la polimerización. Los peróxi-  
dos, tanto orgánicos como inorgánicos, no son espe-  
cialmente deseables como componentes de los sistemas  
iniciados por reducción-oxidación debido a su carac-  
ter químico relativamente inestable, que hace su ma-  
10. nufactura difícil y su duración en almacenaje incier-  
ta.

El uso de agentes oxidantes inor-  
gánicos que tienen una estructura molecular no pero-  
xídica en los sistemas de polimerización iniciada -  
15. por reducción-oxidación para la polimerización de -  
compuestos vinílicos también se ha propuesto con in  
sistencia. Más específicamente, se ha propuesto em  
plear sulfitos y cloratos como iniciadores de la po-  
20. limerización del tipo reducción-oxidación, pero los  
experimentos realizados con esta técnica han demos-  
trado que resulta completamente inadecuada e inexacta  
en ocasiones específicas, para proporcionar unos -  
principios fundamentales en los que basan un proce-  
25. dimiento factible, bien comercial o de cualquier -  
otro caracter.

El que esta técnica anterior no -  
haya sido adecuada parece que se debe a que los sis-  
temas de reducción-oxidación propuestos han fallado  
30. en la iniciación y sostenimiento de la reacción de -

326195

30 ABR



polimerización, aún cuando el agente reductor se aña da en el medio de reacción de la polimerización de - una forma gradual durante un periodo de varias horas.

Ahora se ha descubierto que los ion

5. nes de clorato en una solución acuosa pueden hacerse reaccionar con iones de sulfito y bisulfito en dicha solución y en contacto con ciertos derivados viníliccos que se indicarán más adelante para producir suficientes radicales libres que inicien y sostengan la
10. reacción de polimerización a un grado en el que se - obtiene una gran producción de polímero o copolímero, dentro de un periodo relativamente corto de tiempo - si se hacen coincidir determinados factores. El más importante de esos factores es proporcionar al menos
15. una proporción molecular equivalente de ión de sulfito o bisulfito al ión de clorato en el medio de polimerización y mantener la concentración de ión de hidrógeno de la fase acuosa dentro de los límites de - 2-6,5 durante el periodo de reacción de la polimerización.
- 20.

Sin querer limitarnos a consideraciones teóricas como leyes naturales subsidiarias del invento, las observaciones y explicaciones dadas a - continuación se ofrecen con respecto al mismo como -

25. principios en los que basar un procedimiento factible. En el lado ácido de los límites del pH una sal de sulfito probablemente se disocia para dar iones de sulfito y bisulfito en solución y, de aquí, para los fines de esta descripción, se usan los términos de una
30. forma intercambiable de ahora en adelante; debe entene



derse que dentro de las sales de sulfito quedan comprendidas de igual modo las sales correspondientes de bisulfito.

- La necesidad de disponer al menos
5. de una proporción molecular equivalente de ión de sulfito e ión de clorato parece, por evidencias experimentales, que surge de la circunstancia de que mientras la oxidación del ión de sulfito por el ión de clorato al ión de sulfato puede considerarse como
  10. una reacción de una sola etapa que produce sulfato y cloruro, la reacción continúa probablemente de una forma progresiva en soluciones ácidas para producir radicales libres de sulfito o bisulfito, que son los iniciadores de la polimerización. De esta forma, si
  15. se usan proporciones moleculares equivalentes de ión de clorato e ión de sulfito (con una proporción molar de ión de clorato a ión de sulfito de 1:3), la reacción de polimerización puede continuar a una proporción tal que se obtiene un 85% y a veces más del 90%
  20. de conversión en un periodo de 1 a 3 horas desde el momento en que se pusieron inicialmente en contacto el sistema de reducción-oxidación y el material polimerizable. Si se aumentan las proporciones moleculares equivalentes de ión de clorato e ión de sulfito
  25. en el componente de sulfito en dos veces este valor (o sea, una proporción molar de ión de clorato a ión de sulfito de 1:6) el rendimiento o producción de polímero puede aumentar en algunas circunstancias a más del 90% en el mismo intervalo. Cuando la proporción
  30. de ión de sulfito en la proporción de clorato a sul-

326195



fito excede del doble de la proporción molecular equi-  
valente, v.g., cuando la proporción molar de clorato  
a sulfito excede de 1:6, no se ha observado que haya  
un aumento apreciable en la proporción de polimeriza-  
5. ción.

- El presente invento comprende un  
procedimiento nuevo y útil en el arte de las polime-  
rificaciones iniciadas por reducción-oxidación de mo-  
nómeros y comonómeros de compuestos orgánicos polime-  
10. rizables monoetílicamente insaturados que tienen un  
doble enlace etilénico terminal. Se pueden descri-  
bir los miembros deseables de esta clase como los -  
comprendidos dentro de la fórmula general  $H_2C = CXY$ ,  
en la que X representa un miembro del grupo de hidró-  
15. geno, metil y cloro e Y representa un miembro del -  
grupo de cloro, cianuro,  $RCOO-$ , y  $-COOR'$ , donde R re-  
presenta un radical de hidrocarburo no saturado con  
1-3 átomos de carbono, y R' representa un radical de  
hidrocarburo saturado con 1-4 átomos de carbono. -  
20. Cuando los factores citados se combinan en los siste-  
mas de reducción-oxidación no peroxídicos para ini-  
ciar la referida polimerización, se obtienen las men-  
cionadas altas producciones de polímeros y copolíme-  
25. ros que tienen pesos comparables a los que se obte-  
nían por los procedimientos de técnicas anteriores  
empleando catalizadores peroxídicos.

- El presente invento comprende la  
polimerización de derivados vinílicos de la clase que  
comprende cloruro de vinilo, cianuro de vinilo, éste-  
30. res de vinilo, como el acetato, propianato y butira-

- to, ésteres acrílicos, como los metil-, etil-, propil-, y butil acetatos, así como los ésteres correspondientes de metacrilato, 2-cloro-propeno-1, metacrilonitrilo, 2-cianopropeno-1, isopropenil acetato, propionato y butirato, cloruro de vinilideno (dicloroetileno asimétrico), 1-cloro-1-ciano-etileno, 1-cloro-etil acetato, propionato y butirato y los ésteres metil-, etil-, propil-, y butil de ácido alfa-cloro-acrílico. El invento comprende especialmente la polimerización
5. de los monómeros y comonómeros del grupo de cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno los ésteres de vinilo, cianuro de vinilo, acrilatos y metacrilatos, en mezclas binarias, terciarias y cuaternarias.
- 10.

- Más específicamente, el presente
15. invento comprende las etapas de dispersar mezclas de monómeros y comonómeros del grupo indicado anteriormente en un medio ácido acuoso que contiene una mezcla de agua, una fuente soluble acuosa de iones de sulfito y una fuente soluble acuosa de iones de clorato, excediendo la citada fuente de iones de sulfito
20. a la proporción molecular equivalente de la referida fuente de iones de clorato y dispersándose la mezcla de monómero o comonómero empleada en el medio acuoso en una proporción de una parte en peso de la mezcla
25. de monómero o comonómero a no más de cuatro partes en peso del citado medio acuoso; manteniendo el pH de dicho medio sensiblemente dentro de los límites de 2-6,5 durante la reacción de la polimerización y recuperando un polimerizado de dicho medio.

30. De los compuestos olefínicos mono



326195

- méricos citados anteriormente que se encuentran dentro del alcance del presente invento, el cloruro de vinilideno y los derivados aril o alquil cloro- y -ciano, así como los derivados de éster, pueden polimerizarse en sistemas que funcionan a presión atmosférica o ligeramente por encima de la atmosférica, mientras que la polimerización de cloruro de vinilo según el invento se lleva a cabo preferiblemente a presiones sensiblemente superiores a la atmosférica, v.g., a la presión autógena del sistema, debido a su baja temperatura de fusión (-12°C). Asimismo, la polimerización de mezclas de comonomero que contienen dos o más de los citados, en las que uno de los componentes es cloruro de vinilo, se realiza también preferiblemente a presión sobreatmosférica al objeto de asegurar prácticamente una total licuefacción del cloruro de vinilo monomérico.
- 5.
- 10.
- 15.

- Al llevar a la práctica el procedimiento del presente invento, la cantidad deseada de agua se mezcla en principio con una fuente apropiada soluble en agua de iones de clorato o sulfito, como son los ácidos clóricos o sulfurosos o un amonio soluble en agua, metal alcalino, metal alcalinotérreo, o un clorato o sulfito de metal pesado. Las sales de clorato y sulfito preferidas para conseguir los fines de este invento comprenden el potasio de sodio y los cloratos, sulfitos y bisulfitos de amonio. La cantidad de agua e iones de clorato o sulfito depende en cierto grado de la cantidad de monómero o comonomero a polimerizar, según se explicará
- 20.
- 25.
- 30.



más adelante con mayor detalle, mientras que el monómero o comonómero debe emplearse en una proporción de una parte en peso del mismo a no más de cuatro partes en peso del medio acuoso.

5. También se puede emplear un emulsionador o agente dispersante apropiado sensiblemente inerte a los iones de clorato y sulfito en la fase acuosa en concentraciones comprendidas entre un 0,5% y un 2% del peso del monómero, dependiendo del agente emulsionador o dispersante usado y de su eficacia para producir el grado deseado de emulsificación o dispersión en un medio ácido. Los emulsionadores que se han hallado apropiados a este respecto comprenden los agentes humectantes activos aniónicos, como son los sulfatos, y sulfonatos alquílicos, alquil aril sulfonatos, los agentes humectantes activos catiónicos, como los compuestos de amonio cuaternario, así como los agentes emulsionadores no iónicos, como son los compuestos polihidroxídicos, por ejemplo alcohol de polivinilo, polímeros de óxido de etileno, ésteres hidroxídicos y éteres hidroxídicos, como son los poliglicoles. No obstante, los sulfatos alquílicos que tienen de 12 a 14 átomos de carbono en la cadena del alquil son los preferidos por la razón que dichos emulsionadores de sulfato alquílico se encuentran con facilidad en el mercado en un estado de pureza relativamente alto. La pureza del emulsionador tiene importancia en cualquier polimerización de emulsión puesto que se ha sabido desde hace mucho tiempo que cuando dicho emulsionador contiene cantidades sustan
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

326195

30



- ciales de cadenas alquílicas olefínicas, particularmente cadenas alquílicas olefínicas conjugadas, o cuando la cadena alquílica lleva hidrógeno terciario, cualquiera de las cuales puede estar presente en algunos de los sulfonatos alquílicos o arílicos, tales
5. compuestos son los responsables de que se termine la polimerización de los monómeros olefínicos citados anteriormente en el periodo de reacción de la polimerización, por lo que resulta una baja producción de polimerizado.
- 10.
- Después de mezclar el agua con una fuente de iones de clorato o sulfito y emulsificador, si se desea, en un recipiente apropiado, se dispersa la mezcla de monómero o comonómero de los compuestos olefínicos citados en la fase acuosa y se
15. añade el miembro restante del sistema de reducción-oxidación, v.g., la fuente de iones de clorato o sulfito, según sea el caso, al medio de reacción de la polimerización y la masa de reacción así formada se
20. pone a la temperatura de polimerización deseada. Cuando se emplea cloruro de vinilo como monómero o como un miembro de una mezcla de comonómero, la combinación de agua, emulsionador y la fuente de iones de clorato o sulfito puede enfriarse convenientemente
25. a una temperatura por debajo de la temperatura deseada de la reacción de polimerización y dispersarse el monómero de cloruro de vinilo o mezcla de comonómero en el medio acuoso a una presión suficiente para mantener la licuefacción del cloruro de vinilo; el otro
30. miembro del sistema de reducción-oxidación puede añ

326195



dirse a la dispersión acuosa de la mezcla de monómero o comonómero de cloruro de vinilo bien antes o después de haberse puesto el sistema de la reacción de polimerización a la temperatura de reacción de polimerización. El cloruro de vinilideno, acetato de vinilo y cianuro de vinilo y otros monómeros citados - anteriormente pueden polimerizarse como mezclas de monómeros o comonómeros de acuerdo con el presente - invento realizando las series de etapas descritas para obtener una dispersión de una mezcla de monómero o comonómero en la fase acuosa, añadiendo entonces - el miembro restante del sistema de reducción-oxidación, poniendo la masa de la reacción a la temperatura deseada y realizando la reacción de polimerización a dicha temperatura.

Se prefieren las técnicas anteriores por la razón de que en un medio ácido, la velocidad de la reacción de ión de clorato con el ión de sulfito fuera de contacto con la mezcla de monómero o comonómero es rápida, probablemente continuando por un mecanismo de radical libre según se ha indicado - anteriormente y es, por tanto, muy conveniente dispersar la mezcla de monómero o comonómero en la fase acuosa que contiene uno de los miembros del sistema de reducción-oxidación antes de añadir el otro miembro al medio de la reacción de polimerización al objeto de que la mezcla del monómero o comonómero pueda competir eficazmente con los diversos productos - intermedios de una reacción de oxidación-reducción - de clorato con sulfito para los radicales libres for

326195

- 13 -

30



mados en una oxidación progresiva de sulfito, por lo que una reacción de oxidación-reducción y una reacción de polimerización se sostienen durante un periodo prolongado de tiempo y se obtiene una producción

5. relativamente alta de polimerizado.

Con las proporciones molares de agente oxidante con respecto al agente de reducción establecidas según se ha indicado, la proporción de la suma de moles de ión de clorato e ión de sulfito

10. con respecto a las moles de monómero o comonómero pueden muy bien ser del orden de aproximadamente 0,1 a 2,0 moles por ciento de la cantidad molar de la mezcla de monómero o comonómero usada. Es preferible, no obstante, que la suma de proporciones molares de agente oxidante y agente de reducción alcance de 0,4

15. al 1,5 moles por ciento de la cantidad molar de mezcla de monómero o comonómero empleada.

La proporción de peso de la cantidad de mezcla de monómero o comonómero con respecto

20. al total de ingredientes contenidos en la fase acuosa puede muy bien ser del orden de aproximadamente 1 parte en peso de mezcla de monómero o comonómero a 1-4 partes en peso de la fase acuosa, habiéndose descubierto que 1 parte de mezcla de monómero o comonómero a

25. aproximadamente 3 partes de fase acuosa es especialmente apropiado para operaciones de elaboración continua o en tandas.

El pH del medio acuoso puede ajustarse al punto deseado dentro de los límites indicados en cualquier etapa anterior a la adición de la -

30.

326195



- segunda substancia del sistema de reducci3n-oxida-  
 ci3n. En general, se ha averiguado que el pH del -  
 medio acuoso disminuye a medida que continúa la po-  
 limerizaci3n. En los valores bajos de los límites -  
 del pH, el pH del medio acuoso se regula preferible-  
 5. mente durante la polimerizaci3n por medio de sales -  
 estabilizadoras añadidas a la fase acuosa en canti-  
 dad suficiente para mantener el medio de la reacci3n  
 dentro de los límites deseados de pH. Las sales es-  
 10. tabilizadoras que han resultado apropiadas para los  
 fines de este invento comprenden las mezclas de áci-  
 do acético y acetato sódico, así como el estabiliza-  
 dor universal de Britton & Robinson ("Iones de Hidróge-  
 no" - Britton, 2ª Edici3n, página 225) consistente -  
 15. en ácido acético ácido fosfórico ácido bórico NaCH.

- La temperatura a la que se lleva  
 a cabo la polimerizaci3n es, preferiblemente, del or-  
 den de 25º a 80ºC, dependiendo de la mezcla emplea-  
 da de mon3mero o comon3mero. Así, por ejemplo, en  
 20. la polimerizaci3n de mon3mero de cloruro de vinilo,  
 la temperatura de la mezcla de reacci3n de la polime-  
 rizaci3n puede mantenerse prácticamente dentro de -  
 los límites de 25º a 50ºC, siendo preferible no obs-  
 tante la temperatura comprendida entre 35º y 45ºC, ha  
 25. biéndose averiguado que las temperaturas sensiblemen-  
 te superiores a los límites citados en último lugar  
 aumentan la velocidad de polimerizaci3n del cloruro  
 de vinilo pero disminuye el peso medio molecular del  
 polímero producido, y que la temperatura sensiblemen-  
 30. te inferior a 25ºC aumenta el peso medio molecular -



326195

- de la molécula del polímero más allá de los límites técnicamente útiles para fines de molturación y extrusión y prolongan el tiempo de la reacción más allá de los límites convenientes tanto en un proceso continuo como en una elaboración por tandas para obtener una alta velocidad de producción del polímero.
5. Los ésteres de vinilo, como es el acetato de vinilo, que tienen temperaturas de ebullición mucho más altas que el cloruro de vinilo y son más remisos a la polimerización, pueden someterse a temperaturas del orden
10. de la temperatura de reflujo de la mezcla de monómero y medio acuoso (aproximadamente 70° - 80°C) durante la reacción de polimerización sin detrimento del polímero obtenido.
15. Al objeto de que los expertos en la materia puedan comprender mejor el procedimiento del presente invento y de que manera puede llevarse a la práctica, se exponen los siguientes ejemplos específicos:
20. Los valores de peso molecular referidos en los Ejemplos I a XI se calculan partiendo de la viscosidad de una solución de un gramo de polimerizado en 100 ml de disolvente (ciclohexanona), de terminado por medio de un viscosímetro modificado "Oswald"
25. "sumergido en un baño de temperatura constante.
- Al objeto de comparar los efectos de las diversas condiciones de la reacción de polimerización impuestas por el procedimiento del presente invento, los datos dados en los Ejemplos I a III son
30. para sistemas que empleen cloruro de vinilo como mo-

326195

30



- número, la masa de la reacción de polimerización se mantiene a 40°C por medio de un baño a temperatura constante que rodea al reactor, la proporción de peso del monómero con respecto a la fase acuosa es de
5. 1:3 y la cantidad de emulsionador (sulfato laurílico comercial, purificado para extraer el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y los inhibidores de polimerización) es del 1% del peso del monómero.
10. El medio acuoso (300 partes) se prepara combinando agua, emulsionador y sal de sulfito y refrigerando esta mezcla a -25°C; a la masa helada resultante se añaden 100 partes de monómero y la sal de clorato. Entonces se cierra a la atmósfera - el recipiente de la reacción, se pone la temperatura
15. a 40°C y se lleva a cabo la polimerización a la presión autógena del sistema. El porcentaje de conversión es el valor obtenido en el tiempo indicado en la Tabla, medido por el tiempo que permanece cerrado el recipiente y no en todas las circunstancias representa el máximo obtenible dentro de los límites de
20. pH de 2-7. En general, se ha averiguado que el porcentaje de conversión es prácticamente una función de una línea recta que tiende a nivelarse por encima de aproximadamente el 85%.
25. A continuación se describe el invento de una forma adicional con relación a los ejemplos siguientes la a 9a, inclusive, en los que las proporciones se dan en partes de peso a menos que se indique lo contrario.
30. EJEMPLO 1a

326195 - 17 -



- Se disuelven 27,2 partes (0,5 mol) de acrilonitrilo en 416 partes de agua desionizada, se hierven y se enfrían en una atmósfera de dióxido de carbono. Se añaden 0,043 partes (0,0004 mol) de
5. clorato de sodio, 0,101 partes (0,0008 mol) de sulfi  
to de sodio anhidroso y 0,118 partes (0,0012 mol) de  
ácido sulfúrico y se deja polimerizar el acrilonitri  
lo a aproximadamente 25°C bajo una atmósfera de dió-  
xido de carbono. Se observa un periodo de inducción
10. de 7 minutos y después de 16 horas se habrá polimeri  
zando un 83% de acrilonitrilo.

- Quando se repite este ejemplo usan  
do una cantidad equivalente de clorito de sodio en -  
lugar de clorato de sodio de manera que se forme áci
15. do cloroso, en lugar de ácido clórico, por la acción  
del ácido sulfúrico, no se observa reacción al cabo  
de dos días y después de 6 días solo se nota un 25%  
de conversión del monómero. Con perclorato de sodio  
sustituído, no se observa reacción después de dos -
20. días y solo un 0,5% de conversión al cabo de cuatro  
días.

#### EJEMPLO 2a

- La repetición del Ejemplo 1 pero  
utilizando agua sin hervir y llevando a cabo la poli
25. merización en presencia de aire, indica que los ras-  
tros de oxígeno producen un cierto efecto de inhibi-  
ción sobre el sistema catalizador puesto que se ob-  
serva un periodo de inducción de 16 minutos y 14 se-  
gundos y un 75,5% de conversión al cabo de 19 horas.
30. No obstante, cuando el sistema ca



talizador comprende ácido perclórico y las demás condiciones son idénticas no tiene lugar conversión alguna en 13 días.

EJEMPLO 3a

5. Se repite el Ejemplo 1 usando 0,0004 mol de ácido hidrosulfuroso ( $H_2S_2O_4$ ) junto con el ácido clórico. Se observan un periodo de inducción de 2 minutos y 15 segundos y un 70,8% de conversión en 24 horas.
10. Cuando se usa ácido perclórico en lugar de ácido clórico se observan un periodo de inducción de 33 minutos y aproximadamente un 1,9% de conversión en 24 horas.
15. Por los anteriores ejemplos y los ejemplos comparativos que los siguen, se hace evidente que el ácido clórico en combinación con ácido sulfuroso o ácido hidrosulfuroso es mucho más eficaz para inicial la polimerización de acrilonitrilo que los ácidos cloroxídicos, perclóricos y clorosos de mayor y menor valencia.
- 20.

EJEMPLO 4a

25. Se ponen 21500 partes de agua desionizada a 30°C en un recipiente apropiado equipado con un dispositivo indicador de la temperatura, un agitador de estanqueidad, una boca de admisión de dióxido de carbono para mantener una presión de aproximadamente 2 pulgadas por encima de la atmosférica y una conexión al vacío. Se practica el vacío hasta que comienza a hervir el agua, se llena entonces el
30. recipiente con dióxido de carbono y se satura parcial

326195

BO



- mente el agua del mismo con dióxido de carbono mediante agitación cuando se halla aún bajo una presión ligera. Se vuelve a practicar el vacío en el recipiente hasta que cesa la evolución del dióxido de carbono disuelto y se vuelve a romper el vacío añadiendo dióxido de carbono.
- 5.
- (a) Se disuelven en agua a 30°C 188 partes de una mezcla que contiene un 95% de acrilonitrilo y un 5% de etil acrilato. Se añaden por este orden 3,6 partes de ácido sulfúrico, 5,03 partes de metabisulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) y 1,88 partes de clorato de sodio, seguido de la adición de 2 partes de sulfato de sodio anhidroso como agente de floculación del polímero. La temperatura de la polimerización se mantiene a 30°C + 0,5°C.
- 10.
- 15.
- (b) Se repite la parte (a) empleando la mitad de las cantidades de los componentes del sistema catalizador.
- (c) Se repite la parte (a) usando la cuarta parte de las cantidades de los componentes del sistema catalizador.
- 20.
- 25.
- 30.
- Los resultados obtenidos se indican a continuación. Los tiempos de inducción y polimerización se determinan a partir del momento de añadir el clorato de sodio puesto que la polimerización no comienza hasta que se halla presente el ácido clórico. Al final de cada tiempo elegido de polimerización se hace la mezcla ligeramente alcalina añadiendo carbonato sódico para detener la polimerización.

326195



Parte	Período de inducción en segundos	Polimerización. En minutos	% de conversión.	Viscosidad <sup>+</sup> del polímero en cps.	Peso molecular medio.
(a) .....	{ ninguno	60	76	12.5	43,000
	{ ninguno	180	81.8	12.8	42,000
(b) .....	{ 10	60	70.7	18.05	63,500
	{ 45	60	46.3	24.9	87,000
(c) .1.....	{ 26	120	63.8	28.8	101,000
	{ 50	180	71.8	31.1	109,000

+ Viscosidad en centipoises a 40°C de la solución de 0,5 gramos de copolímero en 50 ml de tiocianato sódico acuoso al 60%.

De lo anterior se desprende que -

5. (1) para un tiempo dado de polimerización la velocidad de conversión o polimerización disminuye con la disminución en la concentración de los componentes de reducción-oxidación, (2) la velocidad de conversión de la polimerización disminuye con el tiempo, y
10. (3) con la misma concentración inicial de catalizador, el peso medio molecular del copolímero aumenta con el aumento de conversión.

EJEMPLO 5a

15. Se repite el Ejemplo 4 (c) usando solamente acrilonitrilo y se confirman las afirmaciones anteriores.

	Período de inducción en segundos	Polimerización. Tiempo en minutos.	Porcentaje de conversión.	Viscosidad del polímero en cps.	Peso molecular medio.
36 .....		60	42	35.6	124,500
33 .....		120	64.9	40	139,000
42 .....		180	72.3	40.9	143,000

El hecho de que la velocidad de formación de polímero disminuye con el tiempo, mien-



- tras que el peso medio molecular del polímero o copolímero aumenta con el grado de conversión, parece indicar que la velocidad de reacción del sistema de reducción-oxidación es mayor que la velocidad de polimerización y los componentes de reducción-oxidación se agotan más rápidamente que el monómero residual. Por lo tanto, la proporción de monómero sin reaccionar con respecto a los componentes de reducción-oxidación aumenta con el tiempo, conduciendo por consiguiente a un descenso en la velocidad de polimerización y también dá lugar a la formación de polímeros de peso molecular más alto. El peso molecular de un polímero o copolímero elaborado según el procedimiento constante durante toda la polimerización añadiendo los componentes del sistema de reducción-oxidación bien de una forma continua o en tandas de una forma periódica durante la polimerización a una velocidad que haga permanecer constante la proporción entre los componentes de reducción-oxidación y el monómero sin reaccionar. Esta velocidad de adición disminuirá naturalmente a medida que se vaya consumiendo el monómero. Los ejemplos siguientes ilustran el procedimiento de adición en tandas para regulación de la reacción.
5. EJEMPLO 6a
10. Se repite el Ejemplo 4 (c) usando solo acrilonitrilo (como en el Ejemplo 5) y añadiendo 0,625 partes adicionales de metabisulfito de sodio y 0,235 partes de clorato de sodio después de los 90 minutos de polimerización.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

326195

80



- Al cabo de 180 minutos de polimerización se observa un 80,8% de conversión. El polímero tiene una viscosidad de 31,7 cps y un peso molecular medio de 111.000. Estos resultados deben compararse con los del Ejemplo 5 al cabo del mismo tiempo de polimerización; a saber, 72,3% de conversión, una viscosidad de 40,9 cps y un peso molecular medio de 143.000. Así se puede ver que la conversión en -
5. 180 minutos aumentó en un 8,5% con la segunda adición
10. de componentes de reducción-oxidación y que disminuye el peso molecular medio.

EJEMPLO 7a

- Se ponen 2.000 partes de agua desionizada, 0,58 partes de ácido sulfúrico y 150,4 partes de acrilonitrilo en un recipiente equipado al -
15. igual que en el Ejemplo 4 y se desairea por ebullición al vacío.

- Se ajusta la temperatura a 35°C, se añaden 0,8 partes de metabisulfito de sodio disueltas en 10 partes de agua, seguido de 0,3 partes de -
20. clorato de sodio disuelto de una forma similar. Se mantiene la temperatura a aproximadamente 35°C durante un periodo de 150 minutos durante el cual se añaden partes adicionales de componentes de reducción-
25. oxidación en los intervalos siguientes:

326195

- 23 -

30 FEB.



Tiempo transcurrido en minutos.	Temperatura °C	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		NaClO <sub>3</sub>	
		Partes	% de monómero.	Partes	% de monómero
15 .....	35.1	0.0960	0.0639	0.0360	0.0239
30 .....	35.3	0.0852	0.0566	0.0320	0.0213
45 .....	35.3	0.0780	0.0519	0.0292	0.0194
60 .....	35.0	0.0684	0.0455	0.0256	0.0170
75 .....	35.0	0.0612	0.0407	0.0230	0.0153
90 .....	35.1	0.0540	0.0359	0.0202	0.0134
105 .....	35.0	0.0480	0.0320	0.0180	0.0120
120 .....	34.9	0.0432	0.0287	0.0162	0.0107
135 .....	34.7	0.0384	0.0255	0.0144	0.0096

Al cabo de 150 minutos se ajusta el pH a 8,0 para detener la polimerización adicional y se filtra, se lava y se seca el polímero. Se obtiene un producto del 74,9% de polímero con una viscosidad de 26,8 cps y un peso molecular de 93.000.

5. Aunque la proporción del catalizador total con respecto al monómero es solamente un 57% del empleado en el Ejemplo 5, la conversión de monómero es algo mayor y el peso molecular del polímero menor con la adición en tandas de catalizador que -

10. con el empleo del catalizador en una sola vez.

#### EJEMPLO 1 COMPARATIVO

Se repite el procedimiento del -

15. Ejemplo 4 usando 2,82 partes de persulfato de amonio y 2,82 partes de metabisulfito de sodio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) en lugar de los componentes de reducción-oxidación empleados en el citado ejemplo. Los resultados observados fueron los siguientes:

326195

30



Periodo de inducción en segundos	Tiempo en minutos - de polimerización.	Porcentaje de conversión.	Viscosidad en cps del polímero	Peso molecular medio
5 .....	5	10.63	58.7	207,000
9 .....	60	70.1	64.5	226,000
10 .....	120	86.1	55.7	195,000

De lo anterior se desprende que después del 70% de conversión el peso medio molecular del poliacrilonitrilo comienza a caer, indicando que el próximo 16% de polímero es de un peso molecular inferior que cualquier parte del polímero formado con anterioridad. Esto supone una desventaja indicando que la reacción de reducción-oxidación se agota relativamente más despacio que el suministro de monómero, que aumenta la proporción de sistema de reducción-oxidación sin reaccionar con respecto a la de monómero y que el resultado es un peso molecular inferior.

EJEMPLO 8a

Se prepara un cierto número de copolímeros de acrilonitrilo de acuerdo con el Ejemplo 4 (c). Se hace continuar la polimerización durante 180 minutos y los resultados obtenidos son los siguientes:

Mezcla de monómero	Período de inducción en segundos	Porcentaje de conversión.	Viscosidad - del polímero en cps.	Peso molecular medio.
90% acrilonitrilo 10% acetato de vinilo	50	50,0	39,9	139.000
95% acrilonitrilo 5% metilacrilato	26	69,6	44,0	153.000
90% acrilonitrilo 10% vinilacetoneitrilo	32,5	45,2	23,9	84.000

326195

- 25 -

30

EJEMPLO 9a

Se prepara de la manera siguiente un copolímero con un 95% de acrilonitrilo y un 5% de metil acrilato:

5. Se saturan con dióxido de carbono para desplazar el oxígeno disuelto 558 partes de agua desmineralizada en un recipiente con chaqueta calentadora equipado con agitador. Se añaden 0,173 partes de ácido sulfúrico y 0,84 partes de sulfato sódico,
10. éste último como agente floculante. Seguido de estas adiciones se calienta la solución a 34°C después de lo cual se añaden 40 partes de acrilonitrilo y 2,1 partes de metil acrilato y se agita la mezcla de la reacción hasta que la disolución es completa.
15. A esta solución monomérica a 34°C se añaden los componentes del catalizador en tandas según se indica a continuación y se mantiene la temperatura de la reacción a 35-36°C durante la polimerización regulando la temperatura del agua en el recipiente.
20. El catalizador se añade de la manera siguiente:

Tiempo en minutos	Partes de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	Partes de $\text{NaClO}_3$
0 .....	0.2523	0.0932
15 .....	0.0304	0.0112
30 .....	0.0274	0.0101
45 .....	0.0248	0.0091
60 .....	0.0222	0.0081
75 .....	0.0195	0.0072
90 .....	0.0173	0.0064
105 .....	0.0152	0.0056
120 .....	0.0134	0.0049
135 .....	0.0117	0.0044
150 .....	(1)	(1)



Después de haber detenido la polimerización añadiendo carbonato sódico para ajustar el pH de la lechada a 8, se separa el copolímero por centrifugación seguido de su lavado y secado. Se obtienen 32,5 partes de copolímero seco, correspondientes a una conversión del 77%. Se disuelven 0,500 gramos de copolímero en 50 ml de tiocianato sódico acuoso al 60% - lo cual da una solución con una viscosidad de 23,6 centipoises a 40°C. El peso molecular medio es de -

5.

10. 82.000.

Se disuelven 7,1 partes del copolímero anterior en 92,9 partes de una solución acuosa de tiocianato de calcio al 48,5%. Durante la mezcla y posteriores operaciones se cubre la solución con nitrógeno. La solución, que tiene un pH de 6,1 se filtra y después se mantiene al vacío hasta que se halla libre de burbujas. La viscosidad de la solución, medida por el tiempo que tarda una bola de Monel de 3,18 mm en atravesar 20 cm de la solución a 61°C es de 27,6 segundos.

15.

20.

La solución del polímero se calienta en una cabeza de hilera calentada al vapor como la expuesta en nuestra solicitud copendiente N° de Serie 201.823, presentada el 20 de diciembre de 1.950, actualmente abandonada, y después se extruye por una hilera con 40 orificios de 90 micras de diámetro en agua a 0°C. El hilo multifilamentario coagulado se conduce a través de un baño coagulante frío en una distancia de 3,96 metros y después a una polea de guía que estira el hilo gelificado frío un 25%. En-

25.

30.

326195<sup>27</sup> -



- tonces se lleva el hilo gelificado por un baño de es-  
tiramiento con agua a 99°C y de allí a una segunda -  
polea de guía que le da un estiraje adicional del -  
700%. De esta segunda polea se lleva el hilo a un -  
5. par de rodillos convergentes secadores calentados a  
una tensión tal que el estiraje total aplicado al hi-  
lo es de 880%. Antes de secar el hilo se trata con  
una dispersión al 1% de sal de diguanidinio de mono-  
octadecil sulfosucinato según se expone en la solici-  
10. tud copendiente de Joseph J. Carnes y otro., N° de Se-  
rie 175.296, presentada el 21 de julio de 1.950, ac-  
tualmente Patente Norteamericana N° 2.652.348. El hi-  
lo seco, tal como sale de los rodillos de secado pasa  
a través de una ranura caliente a 287,7°C y se deja  
15. que encoja un 11,2%, según se expone en nuestra soli-  
citud copendiente de Irvin Wison, N° serie 97.786, -  
presentada el 8 de junio de 1.949, actualmente Paten-  
te Norteamericana n° 2.558.733. Después se retuerce  
el hilo en una continua 3,5 vueltas por centímetro y  
20. se enrolla en una bobina.

El hilo multifilamentario tiene las características siguientes:

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



El resto de la información técnica que se dá a continuación corresponde de una manera específica a los Ejemplos la a 9a, respectivamente.

- Los pesos moleculares dados en los ejemplos anteriores la a 9a y referidos más adelante en la presente Memoria y reivindicaciones se determinan por el procedimiento descrito en la Patente Norteamericana Nº 2.404.713, columna 4. La viscosidad específica de una solución polimérica 0,05 M en dimetil formamida se determina a 20°C en un viscosímetro de Ostwald-Fenske. Partiendo de esta viscosidad específica el peso molecular se calcula mediante sustitución en la ecuación de Staudinger según se ha dado en la anterior referencia.
15. Los ácidos catalizadores pueden añadirse como tales o pueden formarse in situ añadiendo sales solubles en agua v.g., las sales de metal alcalino y amonio junto con una cantidad equivalente de ácido. Generalmente es conveniente una cantidad de un 0,01% a un 1,0% de ácido clórico, basado en el peso del monómero. Las cantidades correspondientes de ácido sulfuroso o ácido hidrosulfuroso dependen de la cantidad de ácido clórico usado, no directamente en el peso del monómero de la polimerización y las proporciones relativas en peso de aproximadamente 1:2 a 1:4 de ácido clórico:ácido sulfuroso y de aproximadamente 1:1 a 1:2 de ácido clórico-ácido hidrosulfuroso representan los límites óptimos. Calculadas sobre la base del peso del monómero, alcanzan de
20. aproximadamente un 0,03% a aproximadamente un 3,0% de
- 25.
- 30.

326195

- 29 -

30



- ácido sulfuroso o de aproximadamente un 0,015% a aproximadamente un 1,5% de ácido hidrosulfuroso. No obstante, es evidente que la cantidad añadida de ácido clórico es de regulación. Si se suministra menos
5. de la cantidad óptima de ácido sulfuroso o hidrosulfuroso, parte del ácido clórico, pero no todo, se hace ineficaz; si se suministra más compuesto sulfoxídico que el necesario para la cantidad de ácido clórico, el exceso de compuesto sulfoxídico no será perjudicial.
- 10.
- Este invento está principalmente encaminado a la polimerización de materia polimerizable que contiene una mayor proporción (v.g., más del 50% en peso) de acrilonitrilo y a la polimerización
15. de acrilonitrilo con hasta un 15%, aproximadamente, en peso, de monómeros copolimerizables como los empleados en el Ejemplo 8a, alcohol alílico, metacrilonitrilo, etc., las composiciones copolimerizables que contienen al menos un 85% de acrilonitrilo en
20. peso. Estos polímeros y copolímeros son especialmente apropiados y útiles para la hilatura de fibras según se detalla en el Ejemplo 9a. No obstante, este procedimiento se aplica a copolímeros de acrilonitrilo con más del 15% de los monómeros copolimerizables
25. indicados así como a copolímeros de acrilonitrilo con otros monómeros copolimerizables en cualquier proporción en peso. De hecho, el procedimiento no queda limitado a la polimerización y copolimerización
30. de acrilonitrilo pero resulta útil en un proceso similar de cualquier monómero etilénicamente insaturado



- polimerizable que tenga un grupo  $\text{CH}_2=\text{C}$   $\leftarrow$  terminada
- una mezcla de dichos monómeros. Se dan como ejemplos el etileno, alcohol alílico, estireno, los mono- y dinucleares substituídos metil-, etil-, cloro-, amino-,
5. nitro-estirenos, compuestos acrílicos, v.g., ácido - acrílico, ácido metacrílico, ésteres alquílicos, arílicos y aralquílicos de ácidos acrílicos y metacrílicos, las amidas correspondientes y los derivados mono-N-alquil de los mismos, metacrilonitrilo, etc., ce
10. tonas no saturadas como la metil vinil cetona, compuestos vinílicos diversos, como el cloruro de vinilo, acetato de vinilo, cloracetato de vinilo, butirato de vinilo, estearato de vinilo, etc. y otros.

- Las polimerizaciones que emplean
15. este sistema de reducción-oxidación de ácido clórico-ácido sulfuroso y hidrosulfuroso pueden llevarse a cabo en solución acuosa, dispersión o emulsión. Cuando se preparan polímeros o copolímeros de acrilonitrilo para hilaturas de fibras según la forma preferida
20. de realización de este invento, la polimerización debe llevarse a cabo en solución o dispersión acuosas en ausencia de cualquier compuesto que produzca variaciones en la tensión interfacial para evitar el tener que separar dicho compuesto de las composiciones poliméricas antes de la hilatura. En cualquier caso,
25. el medio debe ser ácido puesto que el sistema catalizador funcionará solamente a un pH inferior a 7. De esta forma, en los casos en que se use un agente emulsionador o cualquier otro compuesto que produzca variaciones en la tensión interfacial, se deberán ele-
- 30.

326195



- gir solamente aquéllos que sean eficaces en presencia del ácido. Dichos compuestos habrán de ser del tipo aniónico, v.g., aceite de parafina sulfonatada, sulfonatos alquilados de naftaleno, lignosulfonato de sodio. las sales de sulfatos y sulfonatos alquílicos de cadena larga como, por ejemplo, sulfato cetílico de sodio, sulfato laurílico de sodio, jabones de metal alcalino y amina de ácidos grasos de cadena larga y otros similares, o del tipo catiónico, v.g., compuestos de amonio cuaternario como el bromuro de cetil trimetilamonio y otros.

- Son convenientes las temperaturas de polimerización relativamente bajas del orden de -20° a 70°C. Nosotros preferimos que la polimerización se realice a una temperatura de unos 30°C a unos 40°C.

- Es conveniente realizar el procedimiento del presente invento en ausencia de oxígeno - que produce un efecto definido de inhibición en 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.

- En algunos casos el polímero o copolímero formado se precipitará de la solución de una forma sensiblemente completa; en otros casos puede ser conveniente añadir un electrolito precipitador o coagulante como es el cloruro de sodio, sulfato de sodio, sulfato de aluminio, ácido clorhídrico, cloruro cálcico, etc., a la mezcla de la reacción. Cuando se coagula por éste o cualquier otro medio, el po



límero se filtra fácilmente del medio líquido, se lava y se seca.

- Se pueden incorporar rellenos, tintes, colorantes, plastificantes, otras resinas, tanto naturales como sintéticas, y otros, con los polímeros y copolímeros preparados por el procedimiento del invento bien antes de la polimerización, durante o después de la misma para hacer los productos más apropiados para cualquiera que sea el uso que se los vaya a dar, v.g., compuestos para moldeo o recubrimiento de superficies, adhesivos, fibras, etc.

- Para la preparación de polímeros de acrilonitrilo o copolímeros de acrilonitrilo que se haynde usar en la preparación de fibras para hilatura, se ha averiguado que un peso molecular uniforme del orden de 60.000 a 90.000 es el más conveniente. El procedimiento del invento ofrece la gran ventaja de que por la adición continua de catalizador se puede conseguir un peso molecular uniforme del polímero.

- Cuando en las reivindicaciones se menciona "polimerización" de acrilonitrilo, se pretende cubrir con el término la copolimerización de acrilonitrilo con otros monómeros copolimerizables para formar copolímeros al igual que indiscutiblemente comprende la polimerización de acrilonitrilo, en el sentido más estricto de la palabra, para producir homopolímeros de acrilonitrilo.

N O T A

- Descrita suficientemente la natu-

326195

- 33 -



55 raleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO CATALITICO PARA LA POLIMERIZACION POR ADICION"; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª.- Procedimiento catalítico para la polimerización por adición de monómeros susceptibles de polimerización por adición y que contiene una proporción elevada de acrilonitrilo en solución de por lo menos un 85% en peso de acrilonitrilo, en
15. un medio acuoso ácido, caracterizado porque la polimerización se efectúa en presencia de un sistema catalítico de oxidación-reducción que comprende un total de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1,0 por
20. ciento de ácido clórico y un total de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 3,0 por ciento de ácido sulfuroso basado en el peso del monómero utilizado - mientras se mantiene la proporción de peso de componentes activos del catalizador con respecto al monómero no reaccionado sensiblemente constante en toda
25. la reacción de polimerización introduciendo, de forma continua, cantidades adicionales de componentes del catalizador después que se ha iniciado la reacción de polimerización catalítica, por lo que se produce un polímero de peso molecular sensiblemente constante durante todo el período que dura la reacción -
- 30.

326195



de polimerización.

2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se efectúa la homopolimerización del acrilonitrilo.

5. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho sistema catalizador comprende de 0,1 a 1,0%, aproximadamente, de ácido clórico y del 0,03% al 3,0%, aproximadamente, de ácido sulfuroso basado en el peso de dicha materia polimerizable en un medio acuoso.

10. 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho sistema catalizador comprende del 0,1 al 1,0%, aproximadamente, de ácido clórico y del 0,015 al 1,5%, aproximadamente, de ácido hidrosulfuroso basado en el peso de dicha materia polimerizable en un medio acuoso.

15. 5ª.- Procedimiento catalítico para la polimerización por adición; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 30 ABR. 1966  
AMERICAN CYANAMID COMPANY,  
J. GOMEZ ACEDO Y MODEI  
Firmados: J. Fernández Ruiz