

326584



PATENTE DE INVENCIÓN

=====  
Your Case Nº 20.693.  
=====

326584

*Memoria Descriptiva*

*sobre*

"PROCEDIMIENTO PARA INHIBIR LA POLIMERIZACION  
DE SOLUCIONES ACUOSAS DE MONOMEROS".

-----

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

-----

Esta invención se relaciona con un procedimiento de polimerización de monómeros polimerizables que contienen grupos etilénicamente insaturados, en presencia de un iniciador de polimerización que

5. contiene un compuesto sulfoxilo reductor como uno de

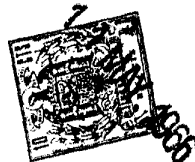


- sus ingredientes activadores. Más particularmente, esta invención se relaciona con un procedimiento para interrumpir sustancialmente la polimerización ulterior de tales monómeros mediante adición a una suspensión que contiene monómeros sin reaccionar, iniciador sin reaccionar y polímero ya formado, de un nitrito soluble en agua u óxido nítrico.
- 5.

- En la polimerización de monómeros polimerizables que contienen grupos etilénicamente insaturados en un medio acuoso, es necesario separar el polímero de los monómeros sin reaccionar y el iniciador de polimerización sin reaccionar. Un método actualmente preferido consiste en destilar los monómeros sin reaccionar de la suspensión acuosa que contiene al polímero. Sin embargo, la sujeción de la suspensión a destilación causa diversas dificultades. El polímero ya producido es susceptible de mancharse o decolorarse. El monómero sin reaccionar tiende a experimentar una reacción de polimerización secundaria en presencia del iniciador sin reaccionar todavía presente en la suspensión, que forma un polímero que es diferente del polímero deseado y que perjudica a la calidad del producto final. Asimismo, se producen reacciones secundarias que tienden a incrementar el peso molecular del polímero anteriormente formado, así como a causar la ramificación o desarrollo de cadenas laterales. Igualmente, la destilación para recuperar los monómeros, tanto si se realiza sobre la suspensión como si se efectúa sobre el filtrado después de filtrarse el polímero, presenta los inconvenientes producidos con
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

326584

- 3 -



la ulterior polimerización de los monómeros sin reaccionar en el aparato de destilación, causando atascamiento del mismo y reduciendo la eficiencia de la recuperación de monómero.

5. Un objeto de esta invención es proporcionar una técnica para eliminar los inconvenientes antes mencionados. Hemos observado que ésto puede hacerse inhibiendo una adicional polimerización mediante adición de un nitrito soluble en agua u óxido nítrico a la suspensión acuosa producida mediante tales polimerizaciones.

10. Así, la presente invención cumple dos finalidades, la de evitar la degradación del polímero ya formado y la de inhibir la ulterior polimerización de los monómeros sin reaccionar en el procedimiento de recuperación. En parte, consigue estos resultados inactivando el compuesto sulfoxilo reductor del iniciador de polimerización sin reaccionar.

15. El compuesto sulfoxilo reductor que se emplea en los sistemas de polimerización con los que se relaciona la presente invención pueden ser compuestos tales como dióxido de azufre, sulfitos, bisulfitos, metabisulfitos, hidrosulfitos, tiosulfitos, sulfito dialquílico, ácido p-toluenosulfínico, ácido formamidinosulfínico y similares. Ejemplos de iniciadores de polimerización que contienen tales compuestos sulfoxilos reductores son el sistema de compuestos peroxilos-compuestos sulfoxilos que se describe en la patente japonesa Nº 4942/1954 y 4235/1960, el sistema de ácido clórico-ácido sulfuroso descrito en la patente
- 20.
- 25.
- 30.



japonesa Nº 2594/1952 y 3.841/1953, y el sistema compuesto azo-compuesto sulfoxilo descrito en la patente japonesa Nº 889/1961.

- Frecuentemente, en el uso de tales iniciadores de polimerización se emplea un exceso del compuesto sulfoxilo en comparación con los equivalentes requeridos para reducir el componente oxidante. En tales casos, dicho exceso del compuesto sulfoxilo reductor permanece en la suspensión polímera y puede pasar al monómero recuperado en forma de dióxido de azufre cuando los monómeros son destilados en el procedimiento de recuperación. Por esta razón, la mezcla monómera recuperada es ácida y tiende a experimentar una ulterior polimerización-hidrólisis y otras reacciones secundarias inconvenientes. Sin embargo, cuando de acuerdo con esta invención se añade un nitrito soluble en agua u óxido nítrico a la suspensión polímera, los inconvenientes antes mencionados en el procedimiento de recuperación son eliminados y se facilita enormemente la recuperación de monómeros sin reaccionar, pues se impide que la suspensión experimente una adicional polimerización y que el compuesto sulfoxilo que queda sin reaccionar en aquélla es ahora inactivado.
5.                   dores de polimerización se emplea un exceso del compuesto sulfoxilo en comparación con los equivalentes requeridos para reducir el componente oxidante. En tales casos, dicho exceso del compuesto sulfoxilo reductor permanece en la suspensión polímera y puede
10.                   pasar al monómero recuperado en forma de dióxido de azufre cuando los monómeros son destilados en el procedimiento de recuperación. Por esta razón, la mezcla monómera recuperada es ácida y tiende a experimentar una ulterior polimerización-hidrólisis y otras reacciones secundarias inconvenientes. Sin embargo, cuando
15.                   de acuerdo con esta invención se añade un nitrito soluble en agua u óxido nítrico a la suspensión polímera, los inconvenientes antes mencionados en el procedimiento de recuperación son eliminados y se facilita enormemente la recuperación de monómeros sin reaccionar, pues se impide que la suspensión experimente una adicional polimerización y que el compuesto sulfoxilo que queda sin reaccionar en aquélla es ahora inactivado.
- 20.

- Tal como se emplea aquí, la expresión "monómeros polimerizables" significa acrilonitrilo y metacrilonitrilo, así como sus productos de sustitución, estireno, cloroestireno, p-metoxiestireno, alfa-metil-estireno, vinyl-naftaleno y otras arilolefinas, ácidos acrílicos, ácidos metacrílicos y sus productos de sustitución, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico,
- 25.
- 30.

326584-5-



5. acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de isobutilo, alfa-cloroacrilato de metilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, etacrilato de etilo, etacrilato de isoamilo, acrilamida, metacrilamida, etc., ésteres amidas, metilisopropenilcetona, éter metilvinílico, carbinolvinilético, cloruro de vinilideno, piridinas vinílicas, tales como piridina 2-vinílica, piridina 4-vinílica, piridina 2-metil-5-vinílica, etc., carboxilatos vinílicos, tales como acetato de vinilo, formato de vinilo, benzoato de vinilo, etc., cloruro de vinilo, carbazol vinílico, ácido maleico, ácido fumárico, y ácido itacónico, así como sus ésteres, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico y ácido estireno sulfónico, así como sus sales solubles en agua.

10. Esta invención tiene aplicación no solo en la copolimerización ordinaria, sino también en reacciones de copolimerización por injerto y en bloque. Además, la invención es aplicable a reacciones de poli-
15. merización a realizar en medios acuosos sin usar emulsionadores y también a reacciones de polimerización en emulsión que se efectúan en presencia de emulsionadores o estabilizadores de suspensión.

20. La invención se describirá adicionalmente con mayor detalle en los siguientes ejemplos, en los que todas las partes son en peso.

EJEMPLO 1 -

25. Se cargó un recipiente de reacción provisto de dispositivo agitador, con 1400 partes de agua des-
30. ionizada, 90 partes de acrilonitrilo y 10 partes de



- acrilato de metilo, de manera que los monómeros se mezclasen minuciosamente y disolviesen en el agua. Con la temperatura interna del recipiente de reacción mantenida a un nivel constante de 45°C, el aire atrapado en el recipiente fué sustituido por gas nitrógeno, seguido de la adición de 3,0 partes de persulfato potásico, 1,4 partes de sulfito sódico y 0,7 parte de ácido nítrico. Los monómeros fueron polimerizados de esta manera, con agitación constante. Al iniciarse la
5. reacción de polimerización, empezó a mostrarse la mezcla de reacción de una turbidez blanca. Al cabo de 10 minutos, se añadió nitrito sódico a la suspensión y se estudió el efecto inhibitor del nitrito sobre la reacción de polimerización. Como control, se efectuó
10. una reacción similar de polimerización sin usar nitrito sódico. Así, después de 10 minutos de polimerización, se investigaron los efectos inhibidores de cada uno de los cuatro tratamientos siguientes en distintas pruebas y se compararon entre sí los resultados.
15. (1) Después de 10 minutos de polimerización, se introdujo en el recipiente de reacción una solución acuosa de 0,77 parte de nitrito sódico en 40 partes de agua desionizada.
20. (2) Al cabo de 10 minutos de polimerización, se introdujo en el recipiente de reacción una solución acuosa de 0,77 parte de nitrito sódico en 40 partes de agua desionizada, junto con ácido nítrico en cantidades suficientes para mantener la suspensión polímera a un pH de 3,0, de manera que se impidiese la elevación del pH de la suspensión debido
- 25.
- 30.

326584

- 7 -



a la adición de nitrito sódico.

(3) Después de 10 minutos de polimerización, se añadieron 40 partes de agua desionizada al sistema de reacción.

5. (4) La reacción de polimerización se dejó continuar sin añadirse nada al cabo de 10 minutos.

Después de cada uno de los cuatro tratamien-  
tos anteriores, las respectivas suspensiones se man-  
tuvieron a 45°C con constante agitación hasta que hubo  
10. transcurrido un total de 120 minutos después de que  
habían empezado a mostrar la turbidez blanca. En cada  
caso, se retiraron muestras de la suspensión del re-  
cipiente de reacción a intervalos adecuados y se mi-  
dieron los grados de polimerización (la proporción  
15. de conversión de monómero a polímero) y los pesos mo-  
leculares medios del polímero (calculados por medio  
de la ecuación de Staudinger). Las tablas 1, 2, 3 y  
4 muestran tales resultados para los respectivos tra-  
tamientos. Resultará evidente por estos resultados  
20. que siempre que se añade nitrito sódico, la reacción  
de polimerización es casi completamente inhibida, in-  
dependientemente del pH de la suspensión, de manera  
que el polímero no muestra ningún cambio adicional en  
el peso molecular.

T A B L A 1

Tratamiento (1) Adición de una solución acuosa de nitrito sódico.

	<u>Tiempo de poli merización (minutos)</u>	<u>Grado de poli merización (%)</u>	<u>Peso molecu lar medio</u>	<u>pH de la suspensión</u>
5.	2	27.4	64300	4.1
	5	40.8	90000	-
	10	67.3	78300	4.1
	11	-	-	7.3
	20	67.9	78800	-
10.	65	68.9	78400	7.3
	120	69.9	78300	6.8

T A B L A 2.

Tratamiento (2) Adición de una solución acuosa de nitrito sódico y ácido nítrico.

	<u>Tiempo de poli merización (minutos)</u>	<u>Grado de poli merización (%)</u>	<u>Peso molecu lar medio</u>	<u>pH de la suspensión</u>
15.	2	17.7	-	4.1
	5	41.2	88000	-
	10	62.6	79.000	4.1
20.	11	-	-	3.0
	20	61.2	81400	-
	60	63.7	82500	3.1
	120	63.4	82200	3.0

T A B L A 3.

Tratamiento (3). Adición de agua.

	<u>Tiempo de poli- merización (minutos)</u>	<u>Grado de poli- merización (%)</u>	<u>Peso molecu- lar medio</u>	<u>pH de la suspensión</u>
5.	2	12.3	94100	3.9
	5	54.3	73700	-
	10	64.8	83800	4.0
	20	78.6	79300	-
10.	60	90.5	68800	3.0
	120	95.7	66500	2.7

T A B L A 4.

Tratamiento (4) Sin ninguna adición.

	<u>Tiempo de poli- merización (minutos)</u>	<u>Grado de poli- merización (%)</u>	<u>Peso molecu- lar medio</u>	<u>pH de la suspensión</u>
15.	2 minutos y 40 segundos	23.2	76200	4.1
	5	37.7	84100	-
	10	55.8	82200	3.9
20.	20	78.8	70500	3.5
	62	89.1	64800	3.0
	120	88.1	62600	2.7

EJEMPLO 2 -

Se cargó un recipiente de reacción equipado con agitador, con 1400 partes de agua desionizada, 90 partes de acrilonitrilo y 10 partes de acrilato metilo, de manera que los monómeros se disolviesen en el agua. Con la temperatura interna del recipiente de reacción mantenida a un nivel constante de 45°C, el aire atra-



- pado en el recipiente fué sustituido por gas nitrógeno, seguido de la adición de 3,0 partes de persulfato potásico, 14,0 partes de sulfito sódico (relación molar:  $K_2S_2O_8/Na_2SO_3 = 1/10$ ) y 7,0 partes de ácido nítrico. La reacción de polimerización se efectuó de esta manera con agitación constante. Al iniciarse la reacción, la mezcla empezó a mostrar una turbidez blanca. Diez minutos después de empezar esta turbidez blanca, se introdujo nitrito sódico en el sistema de reacción y se estudió su efecto inhibitor sobre la reacción. Como control, se efectuó una reacción de polimerización similar, sin ninguna adición de nitrito sódico. Así, después de 10 minutos de polimerización, las suspensiones de muestra fueron tratadas de las tres siguientes maneras y los resultados fueron comparados entre sí.

- (1) Después de 10 minutos de polimerización, se introdujo en el recipiente de reacción una solución acuosa de 7,7 partes de nitrito sódico en 40 partes de agua desionizada, junto con ácido nítrico en cantidades suficientes para mantener la suspensión a un pH de 2,5, de manera que se impidiese la elevación del pH de la solución debido a la adición de nitrito sódico.

- (2) Después de 10 minutos de polimerización, se añadieron 40 partes de agua desionizada.

(3) La reacción de polimerización se dejó continuar sin añadirse nada pasados los 10 minutos.

- Las suspensiones polímeras tratadas de las respectivas maneras anteriormente expuestas se mantu-

326584 - 11 -

7 1 MAY. 1953

vieron a 45°C con agitación hasta un total de 120 minutos (tiempo de polimerización) desde la aparición de la citada turbidez blanca.

5. En cada caso, se retiraron muestras de la suspensión del recipiente de reacción a intervalos adecuados y se midieron los grados de polimerización y los pesos moleculares medios del polímero. Los resultados de los diferentes tratamientos anteriores se resumen en las tablas 5, 6 y 7. Resultará evidente por estos resultados que la adición de nitrito
10. sódico inhibe por completo la reacción de polimerización, de manera que el polímero no experimenta ningún cambio de peso molecular.

T A B L A 5.

15. Tratamiento (1) Adición de una solución acuosa de nitrito sódico y ácido nítrico.

	<u>Tiempo de poli</u> <u>merización</u> <u>(minutos)</u>	<u>Grado de poli</u> <u>merización</u> <u>( % )</u>	<u>Peso molecu</u> <u>lar medio</u>	<u>pH de la</u> <u>suspensión</u>
20.	2	5.3	-	4.3
	5	9.5	64500	-
	10	26.9	58500	3.8
	11	-	-	2.5
	20	26.8	61200	2.5
25.	60	26.6	63600	2.2
	120	26.6	61900	2.3

T A B L A 6.

Tratamiento (2) Adición de agua.

	<u>Tiempo de poli- merización (minutos)</u>	<u>Grado de poli- merización (%)</u>	<u>Peso molecu- lar medio</u>	<u>pH de la suspensión</u>
5.	2	5.0	-	4.1
	6	14.4	57900	3.8
	10	26.3	55100	-
	20	46.5	48.400	3.5
	60	79.7	40.400	3.1
10.	120	89.0	39.400	3.0

T A B L A 7.

Tratamiento (3) Sin ninguna adición.

	<u>Tiempo de poli- merización (minutos)</u>	<u>Grado de poli- merización (%)</u>	<u>Peso molecu- lar medio</u>	<u>pH de la suspensión</u>
15.	2	6.8	-	4.4
	5	15.3	-	4.0
	12	18.1	50700	3.9
	20	50.4	46000	-
	65	76.0	40000	3.3
20.	120	86.6	38800	3.1

EJEMPLO 3 -

Se cargó un recipiente de reacción de vidrio, equipado con agitador, con 1710 partes de agua desionizada y 90 partes de acrilato de metilo, de manera que este último se disolviese en el primero.

25. Con la temperatura interna del recipiente mantenida a un nivel predeterminado, el aire atrapado en el recipiente fue sustituido por gas nitrógeno, seguido de la adición de 0,063 parte de clorato sódico, 0,597

326584

- 13 -



7 + MAY. 1968

- parte de sulfito sódico (relación molar:  $\text{ClO}_3\text{Na}/\text{SO}_3\text{Na}_2 = 1/8$ ) y 0,334 parte de ácido nítrico. La reacción de polimerización se inició de esta manera, con agitación constante. Los resultados obtenidos a 30°C y 40°C se muestran en las tablas 8 y 9, respectivamente. Con referencia a la tabla 8, al cabo de 23 minutos de polimerización, se retiraron del recipiente 421 y 352 partes de la suspensión y se añadieron 0,092 parte de nitrito sódico y 0,26 parte de ácido nítrico a las 421 partes de suspensión y se añadieron 0,036 parte de nitrito sódico y 0,01 parte de ácido nítrico a las 352 partes de la suspensión, respectivamente. Los efectos inhibidores de tales adiciones fueron estudiados y comparados con el resto de la suspensión que no recibió ninguna adición. En ambas tablas 8 y 9 es evidente que la adición de nitrito sódico inhibe por completo la reacción de polimerización, sin observarse ningún ulterior incremento en el grado de polimerización.

T A B L A 8.

20. Temperatura de polimerización: 30°C.

Tiempo de polimerización (minutos)	Grado (%) de polimerización antes de la adición de inhibidor.	Grado (%) de polimerización después de la adición de $\text{NO}_2\text{Na}$	
		0.092 parte de $\text{NO}_2\text{Na}/373$ partes de suspensión	0.036 parte de $\text{NO}_2\text{Na}/358$ partes de suspensión
2	0.9		
25.	5		
	10		
	23	Adición de $\text{NO}_2\text{Na}$ después de 23 minutos	Adición de $\text{NO}_2\text{Na}$ después de 23 minutos
	30	14.7	14.9
	60	14.7	
30.	120	16.2	



T A B L A 9.

Temperatura de polimerización: 45°C.

	Tiempo de polimerización (minutos)	Grado (%) de polimerización antes de la adición de inhibidor.	Grado (%) de polimerización después de la adición de NO <sub>2</sub> Na	
			0.092 parte de NO <sub>2</sub> Na/373 partes de suspensión	0.036 parte de NO <sub>2</sub> Na/358 partes de suspensión
5.	3	3.9		
	5	8.9		
	10	26.4	Adición de NO <sub>2</sub> Na después de 10 <sup>2</sup> minutos	Adición de NO <sub>2</sub> Na después de 10 <sup>2</sup> minutos
10.	22	49.0	-	26.3
	120	58.3	26.0	

15. Aunque el nitrito soluble en agua, ilustrado en los anteriores ejemplos, era nitrito sódico, es evidente que pueden utilizarse de igual manera otros nitritos solubles en agua, tales como nitrito potásico y nitrito amónico, para detener sustancialmente una ulterior polimerización de los monómeros presentes.

EJEMPLO 4 -

20. En un recipiente de reacción provisto de agitador, se añadieron 1400 gramos de agua desionizada, 90 gramos de acrilonitrilo y 10 gramos de acrilato de metilo, mezclándose los monómeros y disolviéndose. Se mantiene la temperatura interna del recipiente en 45°C, la atmósfera del interior del mismo fue sustituida por gas nitrógeno, seguido de la adición de 0,125 gramo de clorato sódico, 2,37 gramos de sulfito sódico (ClO<sub>3</sub>Na/SO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> = 1/16: relación molar) y 1,33 gramos de ácido nítrico, tras lo cual los monómeros empezaron a polimerizarse. En este momento, la

25.

30.

326584

- 15 -



mezcla de reacción mostró una turbidez blanca y al cabo de un lapso de 10 minutos, se introdujo óxido nítrico en el recipiente de reacción a través de un medidor de flujo.

5. (1) Experimento A.

Se introdujo gas de óxido nítrico en la atmósfera superior situada por encima de la suspensión polímera en el recipiente, con agitación constante, investigándose su efecto inhibitor sobre la reacción de polimerización.

10.

(2) Experimento B.

Se insufló gas de óxido nítrico en la suspensión polímera en el recipiente de reacción y se investigó su efecto inhibitor sobre la reacción de polimerización (ritmo de flujo de gas óxido nítrico: 310 cm<sup>3</sup> por minuto durante 5 minutos).

15.

En ambos casos, después de la adición de óxido nítrico, se introdujo de nuevo nitrógeno gaseoso con agitación constante a 45°C. Los resultados finales se resumen en las tablas 10 y 11. La tabla 12 muestra el resultado del experimento C, en el que, como control, no se añadió óxido nítrico y se dejó continuar la reacción de polimerización durante 120 minutos bajo gas nitrógeno.

20.

326584<sup>16</sup> -

T A B L A 10.

Experimento A.

	Tiempo de polimerización (minutos)	Grado de polimerización (%)	Peso molecular medio	pH de la suspensión	Observaciones
5.	2	5.9	-	3.1	
	5	7.5	80300	3.2	
	10	27.3	80300	-	Adición de óxido de nitrógeno
	22	27.5	79000	2.8	
10.	60	27.7	79300	2.6	

T A B L A 11.

Experimento B.

	Tiempo de polimerización (minutos)	Grado de polimerización (%).	Peso molecular medio	pH de la suspensión	Observaciones
15.	2	5.0	-	3.2	
	5	14.4	80300	-	
	10	30.0	80900	3.2	Adición de óxido de nitrógeno
	20	30.1	80300	2.8	
	60	34.8	80100	2.6	

20.

T A B L A 12.

Experimento C.

	Tiempo de polimerización (minutos)	Grado de polimerización (%)	Peso molecular medio	pH de la suspensión
25.	6	18.0	83200	3.1
	10	29.7	82000	-
	20	46.3	79500	3.0
	60	58.2	78100	3.0
	120	60.8	78000	3.2



- Resultará evidente por las anteriores tablas que la reacción de polimerización es casi completamente inhibida mediante la adición de óxido nítrico, ilustrando así el gran potencial de óxido nítrico en la inhibición de la polimerización.
- 5.

- Para una comparación adicional, la tabla 13 muestra los resultados de un experimento que se realizó de igual manera que el experimento B, con la excepción de emplearse subóxido de nitrógeno en lugar de óxido nítrico. Se observó que no cabe esperar ningún efecto inhibitor en el subóxido de nitrógeno.
- 10.

T A B L A 13.

Experimento D.

(con subóxido de nitrógeno)

15.	Tiempo de polimerización (minutos)	Grado de polimerización (%)	Peso molecular medio	pH de la suspensión	Observaciones.
	2	4.0	-	3.2	
	5	14.5	80800	3.2	
20.	10	29.2	82500	3.1	Adición de subóxido de nitrógeno
	20	44.5	78900	3.0	
	60	60.0	76600	3.2	
	120	61.7	76900	-	

25. EJEMPLO 5 -

- En la suspensión polimérica preparada como en el ejemplo 4, se introdujo vapor de agua bajo reducida presión y se recuperaron los monómeros sin reaccionar. La reacción había sido inhibida por la adición de óxido nítrico a la suspensión. Se observó
- 30.

326584

- 18 -



que cuando se añadía óxido nítrico a la suspensión polímera, se impedía la degradación del polímero y que los monómeros recuperados no polimerizaban en el equipo de recuperación y en el tanque de almacenamiento, de manera que la operación de recuperación podía efectuarse ventajosamente.

5. El monómero recuperado como anteriormente se indica se separó, al reposar, en una capa monómera en la que se disolvió agua y en una capa acuosa en la que se disolvió parte del monómero. Por otra parte, el monómero recuperado de la suspensión polímera en el experimento C anterior, que no había sido inhibido con óxido nítrico, experimentó una polimerización espontánea mientras se mantuvo en almacenamiento a 5°C durante 7 días, mostrando una turbidez blanca. No hubo señales de polimerización espontánea respecto a los monómeros recuperados de las suspensiones polímeras de los experimentos A y B, anteriores, que fueron inhibidos con óxido nítrico. Para confirmar nuestra observación de que los monómeros recuperados como anteriormente se indica no habían sido degradados y no contenían materiales que afectasen adversamente a la reacción de polimerización, polimerizamos los monómeros recuperados en tubos de vidrio sellados. Se efectuó un experimento de polimerización similar con monómero fresco del mismo tipo, bajo condiciones comparables. Los resultados se resumen en la tabla 14. Resultará evidente que los dos experimentos produjeron aproximadamente los mismos resultados, sin ninguna señal de que el monómero recuperado fuese di-

10.

15.

20.

25.

30.

326584<sup>19 -</sup>



ferente del monómero fresco.

T A B L A 14.

5.	Tiempo de polimerización. (minutos)	Monómero recuperado (del Experimento A)		Monómero fresco	
		Grado de polimerización (%)	Peso molecular medio.	Grado de polimerización (%)	Peso molecular medio.
	5	26.2	69000	24.8	62000
	20	56.7	76300	60.2	78300
	60	75.6	82000	75.7	82300

EJEMPLO 6 -

10. Un reactor de vidrio equipado con dispositivo agitador fué cargado con 1710 gramos de agua desionizada y 90 gramos de acrilato de metilo y este último se disolvió en el agua. Manteniéndose la temperatura interna del reactor a 30°C, se substituyó la atmósfera del interior del reactor por gas nitrógeno, seguido de la adición de 0,063 gramo de clorato sódico, 0,597 gramos de sulfito sódico (relación molar :  $\text{ClO}_3\text{Na}/\text{SO}_3\text{Na}_2 = 1/8$ ) y 0,334 gramos de ácido nítrico. La reacción de polimerización se efectuó con agitación constante durante 15 minutos, al cabo de cuyo tiempo se retiraron 258 gramos de la suspensión polímera. Cada minuto se insuflaron 250 cm<sup>3</sup> de óxido nítrico en la suspensión retirada como anteriormente se indica, durante un total de 5 minutos, estudiándose el efecto inhibitor del óxido nítrico sobre la reacción de polimerización. La suspensión polímera en la que se había insuflado el óxido nítrico como anteriormente se indica, se dejó reposar a 30°C y se estudiaron sus cambios en el grado de polimerización con el paso del tiempo y se compararon con otra muestra en
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



la que no se había introducido inhibidor. Los resultados se resumen en la Tabla 15. Resultará evidente que la adición de óxido nítrico inhibe por completo la reacción.

5.

T A B L A 15.

Tiempo de polimerización (minutos)	Grado de polimerización al no añadirse inhibidor.	Grado de polimerización después de añadirse óxido nítrico.
5	2.8	
10.	9.2	
15	17.9	Adición de NO después de 15 minutos
30	-	17.9
51	65.3	-
15.	60	17.8
	93	-
	120	17.9

EJEMPLO 7 -

Un reactor equipado con dispositivo agitador fue cargado con 1400 g de agua desionizada, 90 g de acrilonitrilo y 10 g de acrilato de metilo y se disolvieron por completo los monómeros en el agua. Manteniéndose la temperatura interna del reactor en 45°C, se substituyó la atmósfera del interior del reactor por gas nitrógeno, seguido de la adición de 3,0 g de persulfato potásico, 14,0 g de sulfito sódico (relación molar:  $K_2S_2O_8/SO_3Na_2 = 1/10$ ) y 7,0 partes de ácido nítrico. Los monómeros fueron polimerizados con agitación constante. Al iniciarse la reacción de polimerización como anteriormente se indica, la mezcla

20.

25.

30.



- de reacción empezó a mostrar una turbidez blanca. Este momento se supuso era el punto de arranque de la reacción. Así, después de 10 minutos, se retiraron 318 g de la suspensión polímera del reactor y se
5. insuflaron 250 cm<sup>3</sup> de óxido nítrico cada minuto en la suspensión, retirada como anteriormente, durante un total de 10 minutos, para estudiar el efecto inhibidor del óxido nítrico sobre la reacción de polimerización. La suspensión polímera en la que se había
10. insuflado el óxido nítrico como anteriormente se indica, se dejó reposar a 45°C y se midieron sus cambios en el grado de polimerización con el paso del tiempo y se compararon con el resto de la suspensión polímera, que no recibió inhibidor. Los resultados
15. se resumen en la tabla 16. Resultará evidente que la adición de óxido nítrico inhibe por completo la reacción de polimerización.

T A B L A 16.

20.	Tiempo de polimerización (minutos)	Grado de polimerización al no añadirse inhibidor (%)	Grado de polimerización después de añadirse óxido nítrico. (%)
	2	6.8	
	5	15.3	
	10	26.8	Adición de NO después de 10 minutos
25.	20	48.2	26.8
	65	76.0	27.0
	120	86.6	26.9

EJEMPLO 8 -

30. Un reactor equipado con un agitador se mantuvo a una temperatura constante de 45°C mediante



- dispositivo de camisa y se cargó continuamente con adecuadas cantidades de monómeros, iniciadores de polimerización, ácido nítrico y agua, de tal manera que la mezcla de reacción permaneciese en el reactor durante un promedio de 70 minutos, retirándose continuamente el producto de reacción del reactor. De esta manera, se polimerizó continuamente un copolímero de acrilonitrilo, acrilato de metilo y metalilsulfonato sódico. La mezcla monómera estaba compuesta de 90 partes de acrilonitrilo, 10 partes de acrilato de metilo y 0,76 parte de metalilsulfonato sódico y la cantidad total de los monómeros representaba un 29% de la cantidad total de líquidos cargados en el reactor. Basado en 100 partes de los monómeros, se añadieron 0,275 parte de clorato sódico, 200 partes de sulfito sódico y 1,17 partes de ácido nítrico. La concentración del copolímero en la suspensión retirada del reactor era del 22,4%. La suspensión fue filtrada y estudiado el efecto inhibitor del óxido nítrico sobre la reacción de polimerización, respecto al filtrado que contenía los monómeros sin reaccionar. Así, se añadieron 10 cm<sup>3</sup> de una solución acuosa saturada de óxido nítrico que había sido preparada para insuflar gas de óxido nítrico en agua, a 10 cm<sup>3</sup> del anterior filtrado que contenía los monómeros sin reaccionar y se dejó reposar la mezcla a temperatura ambiente durante 24 horas, al cabo de cuyo tiempo no había señal alguna de turbidez blanca y por consiguiente ninguna ulterior polimerización.
30. Por otra parte, cuando se añadió la misma

326584 - 23 -

11 MAY



- cantidad de agua desionizada en lugar de la solución acuosa de óxido nítrico a una suspensión similar, y se dejó reposar la mezcla de igual manera que anteriormente, el filtrado empezó a mostrar señales de turbidez blanca después de 7 minutos de reposo, indicando que se estaba formando el polímero. Cuando sin la adición de agua se dejó reposar el filtrado a temperatura ambiente, empezó a mostrar una turbidez blanca al cabo de 1,5 minutos, formándose rápidamente polímero. Resultará evidente por la anterior descripción que la polimerización de los monómeros sin reaccionar puede inhibirse por completo añadiendo una solución acuosa de óxido nítrico a una solución acuosa que contenga los monómeros sin reaccionar.

15.

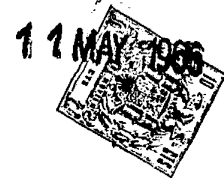
- N O T A -

- 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 Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA INHIBIR LA POLIMERIZACION DE SOLUCIONES ACUOSAS DE MONOMEROS"; caracterizándose por lo siguiente:

- 1ª.- Procedimiento para inhibir la polimerización de soluciones acuosas de monómeros que contienen grupos etilénicamente insaturados cuando se procede en presencia de un sistema iniciador de polimerización que contiene un compuesto sulfoxilo reductor

326584

- 24 -



como uno de sus componentes, que comprende la adición a tales soluciones de un compuesto seleccionado entre el grupo consistente en nitritos solubles en agua y óxido nítrico.

5. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se añade suficiente nitrito soluble en agua para inhibir la polimerización de dichos monómeros.

10. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se añade suficiente óxido nítrico para inhibir la polimerización de dichos monómeros.

15. 4ª.- "Procedimiento para inhibir la polimerización de soluciones acuosas de monómeros"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

AMERICAN CYANAMID COMPANY,

J. GOMEZ ACEBO Y MOREI  
p. p. Firmador: F. Hernández Ruiz

11 MAY. 1926