



PATENTE DE INVENCION

SC 2924.

340615

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO DE (CO)POLIMERIZACION EN SOLUCION DE
ACRILONITRILO".

Solicitante: RHONE-POULENC S.A., entidad francesa, residente en
22, Avenue Montaigne, Paris-8e, Francia.

El presente invento se refiere a un nuevo
procedimiento de polimerización en solución de acrilonitrilo y a un sistema iniciador para su aplicación.

A fin de disponer de soluciones de poliacrilonitrilo directamente extrusionables, se ha propuesto

5.



- polimerizar el acrilonitrilo en disolventes del poli-acri-
lonitrilo tales como dimetilformamida, dimetilsulfóxido o
carbonato de etilenglicol. En este tipo de polimerización,
los iniciadores más corrientemente empleados son el azo-bis-
5. -isobutironitrilo, el persulfato amónico o potásico, las ra-
diaciones ultra violetas. También se ha propuesto (patente
francesa nº 1.203.479) polimerizar el acrilonitrilo en so-
lución en dimetilformamida entre 30 y 80°C utilizando peróxi-
dos de acilos como los peróxidos de laurilo o de butirilo. En
10. cambio, en las mismas condiciones, los hidroperóxidos, los hi-
droxi hidroperóxidos y los perésteres no inician prácticamen-
te la polimerización en solución del acrilonitrilo.

- Se ha descubierto ahora, y ello constituye el
objeto del presente invento, un nuevo sistema iniciador que
15. comprende un compuesto peroxigenado, el cual permite iniciar
la polimerización del acrilonitrilo con peróxidos inactivos
por sí mismos o reforzar el poder iniciador de peróxidos que
por sí mismos no son sino iniciadores relativamente poco po-
tentes.

20. Este nuevo sistema iniciador comprende:
- a) Un compuesto peroxigenado mineral, como agua oxigenada,
o un compuesto peroxigenado orgánico tal como los hidrope-
róxidos, los hidroxihidroperóxidos, los perácidos y los és-
teres de perácidos.
 - 25. b) Un reductor orgánico.
 - c) Un compuesto del boro, tal como: anhídrido bórico, ácido
orto o metabórico, ésteres bóricos.

- Los hidropéroxidos, los hidroxihidroperóxidos,
los perácidos y los perésteres utilizables en el sistema se-
30. gún el invento pueden elegirse entre los citados en la obra



de Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie Makromolekulare Stoffe 14/1 p. 231 a 243. Pueden citarse a título no limitativo: hidropéroxido de t.butilo, hidropéroxido de ciclohexilo, hidropéroxido de cumilo, hidropéroxido de pinano; hidroxi-hidropéroxidos como el hidropéroxido de metil-etil-

5. cetona, hidropéroxido de ciclohexanona, hidroxi-hidropéroxido de metilo, hidropéroxido de dietilcetona; perácidos, como los ácidos perfórmico, peracético o perbenzoico. Estos perácidos pueden utilizarse preformados o pueden prepararse "in situ" a partir de agua oxigenada y del ácido correspondiente. También pueden citarse perésteres como los peracetatos de metilo, de etilo o de t.butilo o el perbenzoato de t.butilo.
- 10.

- Los compuestos reductores orgánicos a asociar a los compuestos oxidantes citados anteriormente pueden elegirse entre los habitualmente utilizados en los sistemas redox de polimerización. Pueden mencionarse más particularmente: azúcares como la glucosa, la benzoina, la dihidroxiacetona, el ácido ascórbico, el ácido tártrico, el ácido láctico, el ácido cítrico, el oxalato estannoso.
- 15.
- 20.

- Como ortoboratos y metaboratos orgánicos pueden utilizarse los ésteres de alquilo, de cicloalquilo, de alquilocicloalquilo, de arilo, de alquilarilo o de aralquilo. Pueden citarse especialmente los ortoboratos de metilo, de etilo, de propilo, de amilo, de ciclohexilo, de fenilo, de bencilo.
- 25.

- En el sistema iniciador según el invento, el peróxido se utiliza a razón de 0,01 a 5% en peso con relación al monómero, y con preferencia 0,1 a 2%. El compuesto reductor se utiliza en cantidad equimolar con relación al
- 30.

340615



peróxido, y el derivado del boro se utiliza en tal cantidad que se tenga por lo menos 0,01 mol, y con preferencia 0,1 a 1 mol de ácido bórico o de equivalente ácido bórico por función peróxido. Una proporción superior a 1 no modifica sino muy poco el grado de conversión del monómero en un tiempo determinado.

5.

Los disolventes orgánicos habitualmente utilizados como disolventes de polimerización del acrilonitrilo pueden utilizarse como medio de polimerización en presencia del sistema iniciador según el invento; pueden citarse más especialmente dimetilformamida, dimetilsulfóxido y carbonato de etilenglicol o de propilenglicol.

10.

La temperatura de polimerización puede variar dentro de límites bastantes amplios según los diferentes componentes del sistema iniciador. Puede situarse por ejemplo de 20 a 100°C.

15.

El sistema ternario descrito anteriormente es aplicable no solamente a la polimerización en solución del acrilonitrilo sino igualmente a su copolimerización con monómeros que comprenden al menos un grupo vinílico polimerizable $\text{CH}_2 = \text{C} \angle$. Entre estos monómeros pueden citarse, a título no limitativo, ésteres acrílicos y metacrílicos (acrilato y metacrilato de metilo), acrilamidas y metacrilamidas, ácidos acrílico y metacrílico; ácidos sulfónicos no saturados (ácido p.vinilbencenosulfónico, p.viniloxibencenosulfónico); ésteres vinílicos (acetato, benzoato de vinilo) o alílicos (acetato de alilo); compuestos vinilaromáticos (estireno, p.metilestireno).

20.

25.

30.

Los ejemplos siguientes, facilitados a título no limitativo, ilustran el presente invento y muestran

340615



cómo puede ponerse en práctica.

Ejemplo 1

- El aparato utilizado está constituido por un reactor cilíndrico de vidrio de 500 cm³ equipado con un agitador raspador de acero inoxidable que gira a 220 r.p.m., un refrigerador ascendente provisto en su parte superior de un cuentaburbujas, una cubierta termométrica y un recipiente de colada que comprende una llegada de nitrógeno por debajo de la espita.
5. Antes de cargar los reactivos, se purga el aparato por barrido por una corriente de nitrógeno durante 30 minutos, y después se introducen 100 g de acrilonitrilo y 195 g de dimetilformamida manteniendo una respiración de nitrógeno en la parte superior del refrigerador. Se sumerge entonces el aparato en un tanque que contiene agua mantenida a 60°C por termostato. Cuando la temperatura del contenido del reactor alcanza 60°C, se carga con agitación 0,86 g de hidroperóxido de ciclohexilo (o sea $7,4 \cdot 10^{-3}$ moles), 1,31 g de ácido ascórbico ($7,4 \cdot 10^{-3}$ moles), y 0,47 g de ácido ortobórico ($7,4 \cdot 10^{-3}$ moles) en solución en 5 g de dimetilformamida. Se deja reaccionar durante 5 horas en estas condiciones; el medio espesa proporcionando un colodión. A fin de determinar el rendimiento, se introduce una parte alícuota que representa 1/5 de la masa reaccional en 300 cm³ de agua destilada, con agitación. El polímero precipita en forma de partículas finas que se separan por filtración, se lavan sobre filtro con ayuda de 800 cm³ de agua destilada hirviendo, y después se escurren y secan en estufa a 60°C a una presión reducida de 50 mm de mercurio.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

340615

07 MAY 1957



Se recogen para esta parte alícuota 14,8

g de polímero de viscosidad específica 0,115 (medida a 25°C sobre una solución a 2 g/l en la dimetilformamida).

Operando en las mismas condiciones, pero a

- 5. 50°C, el grado de conversión es de 39% y la viscosidad específica de 0,140.

La misma prueba, efectuada omitiendo bien el ácido bórico, bien el ácido ascórbico, o a la vez el ácido ascórbico y el ácido bórico, no proporciona ninguna polimerización del acrilonitrilo.

- 10.

Ejemplo 2

Se efectúa una serie de pruebas, cada una sobre 100 g de acrilonitrilo, en solución en 195 g de DMF, operando a 70°C en la misma instalación que en el ejemplo 1, siendo el sistema iniciador, introducido en solución en 5 g de DMF, para cada prueba, el que se define en la tabla que sigue que facilita igualmente los resultados obtenidos:

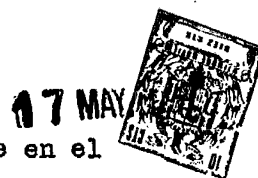
- 15.

Hidroperóxido de t.butilo	Acido ascórbico	Acido bórico	Grado conversión
1 g ($11,1 \cdot 10^{-3}$ moles)	1,96 g ($11,1 \cdot 10^{-3}$ moles)	0,7 g ($11,1 \cdot 10^{-3}$ moles)	68%
idem	nada	nada	6%
idem	1,96 g	nada	4,5%
idem	nada	0,7 g	4 %

Ejemplo 3

- 20.

Se efectúa una serie de pruebas, cada una sobre 100 g de acrilonitrilo, en solución en 195 g de DMF,



operando a 70°C en la misma instalación que en el ejemplo 1, siendo el sistema iniciador, introducido en solución en 5 g de DMF, para cada prueba, el que se define en la tabla siguiente, que facilita igualmente

5. los resultados obtenidos:

Hidroperóxido de cumeno	Acido ascórbico	Acido bórico	Grado de conversión
0,7 g ($4,6 \cdot 10^{-3}$ moles)	0,81 g ($4,6 \cdot 10^{-3}$ moles)	0,285 g ($4,6 \cdot 10^{-3}$ moles)	55%
idem	idem	nada	0
idem	nada	0,285 g	14 %
idem	nada	nada	0

Ejemplo 4

Se efectúa una serie de pruebas, cada una sobre 100 g de acrilonitrilo, en solución en 195 g de DMF, operando a 50°C en la misma instalación que en el

10. ejemplo 1, siendo el sistema iniciador, introducido en solución en 5 g de DMF, para cada prueba, el que se define en la tabla siguiente, que facilita igualmente los resultados obtenidos:

Hidroperóxido de pinano	Acido ascórbico	Acido bórico	Grado de conversión
1 g ($5,9 \cdot 10^{-3}$ moles)	1.035 g ($5,9 \cdot 10^{-3}$ moles)	0,365 g ($5,9 \cdot 10^{-3}$ moles)	60%
idem	idem	nada	0
idem	nada	0,365	0
idem	nada	nada	0

Ejemplo 5

15. Se efectúa una serie de pruebas, cada una sobre 100 g de acrilonitrilo, en solución en 195 g de DMF,

340615

operando a 60°C en la misma instalación que en el ejemplo 1, siendo el sistema iniciador, introducido en solución en 5 g de DMF, para cada prueba, el que se define en la tabla siguiente, que facilita igualmente los resultados obtenidos:

5.

Agua oxigenada (+)	Acido ascórbico	Acido bórico	Grado de conversión
0,4 g ($11,7 \cdot 10^{-3}$ moles)	2,07 g ($11,7 \cdot 10^{-3}$ moles)	0,73 g ($11,7 \cdot 10^{-3}$ moles)	53%
idem	idem	nada	3 %
idem	nada	0,73 g	0
idem	idem	nada	0

(+) en forma de solución acuosa a 120 volúmenes, es decir, a 11,6 moles H_2O_2 por l).

Ejemplo 6

10. Operando como en el ejemplo 1, con 100 g de acrilonitrilo en solución en el DMF, siendo la temperatura 40°C y estando constituido el sistema iniciador por:

- agua oxigenada: 0,4 g ($11,7 \cdot 10^{-3}$ moles)
- ácido acético glacial: ($11,7 \cdot 10^{-3}$ moles)
- ácido ascórbico: 2,07 g ($11,7 \cdot 10^{-3}$ moles)
- 15. - ácido bórico: 0,73 g ($11,7 \cdot 10^{-3}$ moles)

se obtiene poliacrilonitrilo con un rendimiento de 13 %.

En ausencia de ácido bórico o en presencia únicamente del complejo agua oxigenada/ácido acético, no hay formación de polímero.

20. Ejemplo 7

Operando como en el ejemplo 1, siendo la temperatura y el sistema iniciador los indicados en la tabla siguiente, se obtienen los resultados que se facilitan en esta misma



tabla y que muestran la influencia del ácido bórico sobre los sistemas constituidos por el ácido ascórbico y diferentes peróxidos.

Peróxidos	Tempe- ratura	Acido ascórbico	Acido bórico	Grado de conversión
hidroperóxido de me- tiletiletona (+) 1 g	50°C	1 g ($5,69 \cdot 10^{-3}$ moles)	0,5 g ($8,09 \cdot 10^{-3}$ moles)	64%
idem	idem	idem	nada	3%
peracetato de t.bu- tilo 1 g ($7,6 \cdot 10^{-3}$ moles)	60°C	1,33 g ($7,6 \cdot 10^{-3}$ moles)	0,47 g ($7,6 \cdot 10^{-3}$ moles)	77%
idem	idem	idem	nada	0
perbenzoato de t.bu- tilo 1 g ($5,15 \cdot 10^{-3}$ moles)	idem	0,91 g ($5,15 \cdot 10^{-3}$ moles)	0,32 g ($5,15 \cdot 10^{-3}$ moles)	53%
idem	idem	idem	nada	0

(+) utilizado en forma de una solución al 50% en ftalato de metilo.

5.

Este peróxido está constituido por una mezcla de hidroxihidroperóxido-2 butano y de bis (hidroperoxi)-2,2 butano en proporción no determinada.

Ejemplo 8

10.

Se efectúa una serie de pruebas de polimerización sobre 100 g de acrilonitrilo en dimetilsulfóxido (195 g), siendo la instalación la del ejemplo 1 y comprendiendo el sistema iniciador un peróxido, ácido ascórbico y ácido bórico. Se obtienen los resultados consignados en la tabla siguiente:

Peróxidos	Tempe- ratura	Acido as- córbico	Acido bórico	Grado de conversión
hidroperóxido de ciclohexilo 0,86 g ($7,4 \cdot 10^{-3}$ mol)	60°C	1,31 g ($7,4 \cdot 10^{-3}$ moles)	0,47 g ($7,4 \cdot 10^{-3}$ moles)	70%
idem	idem	idem	nada	0
hidroperóxido de cumilo 0,7 g ($4,6 \cdot 10^{-3}$ mol)	70°C	0,81 g ($4,6 \cdot 10^{-3}$ moles)	0,285 g ($4,6 \cdot 10^{-3}$ moles)	75%

- 10³-40615



17 MAY 1957

Peróxidos	tempe- ratura	Acido as- córbito	Acido bó- rico	Grado de conversión
idem	idem	idem	nada	0
hidroperóxido de t.butilo 1 g (11,1.10 ⁻³ mol)	70°C	1,96 g(11,1.10 ⁻³ moles)	0,7 g (11,1.10 ⁻³ moles)	74%
idem	idem	idem	nada	0
perbenzoato de t.butilo 1 g (5,15.10 ⁻³ mol)	60°C	0,91 g(5,15.10 ⁻³ moles)	0,32 g(5,15.10 ⁻³ moles)	67%
idem	idem	idem	nada	0
hidroperóxido de pinano 1 g(5,9.10 ⁻³ mol)	50°C	1,036 g(5,9.10 ⁻³ moles)	0,365 g(5,9.10 ⁻³ moles)	95%
idem	idem	idem	nada	0

Ejemplo 9

Se efectúa una serie de pruebas de polimeriza-
ción sobre 100 g de acrilonitrilo operando como en el ejem-
plo 1, caracterizándose el sistema iniciador por el empleo
5. de un derivado del boro que no sea el ácido bórico, a saber:
borato de metilo, borato de amilo y anhídrido bórico. Los
resultados son facilitados en la tabla que sigue:

Compuestos del boro	Tempe- ratura	Disol- vente	Peróxido	Acido as- córbito	Grado de conversión
borato de metilo 0,53 g(5,15.10 ⁻³ moles)	60°C	dimetil sulfóxido	perbenzoato de t.butilo 1 g(5,15. 10 ⁻³ moles)	0,91 g(5,15. 10 ⁻³ moles)	82%
borato de amilo 1,4 g(5,15.10 ⁻³ moles)	idem	idem	idem	idem	90
B ₂ O ₃ (2,57.10 ⁻³ moles)	idem	dimetil- formamida	idem	idem	70%
borato de metilo 0,8 g (7,4.10 ⁻³ moles)	50°C	dimetil- formamida	hidroperoxi- do de ciclo- hexilo 0,86 g(7,4.10 ⁻³ moles)	1,31 g (7,4.10 ⁻³ moles)	65%

340615



Ejemplo 10

Se repite el ejemplo 1 pero con el sistema catalítico siguiente:

- 5. - perbenzoato de butilo 1 g ($5,15 \cdot 10^{-3}$ moles)
- benzoina ($5,15 \cdot 10^{-3}$ moles)
- ácido ortobórico ($5,15 \cdot 10^{-3}$ moles)

Se obtiene así un grado de conversión de 26%. Sin benzoina, no se obtiene polimerización.

Ejemplo 11

- 10. Repitiendo el ensayo del ejemplo 1, pero con el sistema iniciador siguiente:

- peróxido: perbenzoato de t.butilo 1 g ($5,15 \cdot 10^{-3}$ moles)
- reductor: ácido ascórbico 0,91 g ($5,15 \cdot 10^{-3}$ moles)

- 15. -ácido bórico utilizado en cantidad variable a fin de hacer variar la relación molar ácido bórico/sistema redox, se obtuvieron los resultados consignados en la tabla siguiente:

Acido bórico en g	Relación molar H_3BO_3 /redox	Grado de conversión
0,08	0,25	35 %
0,16	0,5	51 %
0,32	1	63 %
0,64	2	66 %
1,28	4	60 %

- 25. Ejemplo 12

Operando según la técnica descrita en el ejemplo 1, se realizaron una serie de pruebas de copolimerización, siendo para cada prueba los monómeros y sus proporciones, el sistema iniciador y la temperatura, los que figuran en la tabla siguiente, que también contiene

- 30.



la indicación de los resultados obtenidos

Monómeros	Tempe- ratura	Disolvente	Peróxidos	Acido as córico	Derivado del boro	Grado con- versión
Acrilonitrilo: 95 g; Metacri- lato de metilo: 4 g; p.vinil- oxibenceno sul- fonato potás- sico 1 g	50°C	Dimetil- formamida 200 g	Hidroper- óxido de cumeno: 0,86 g (5,65.10 ⁻³ moles)	0,99 g (5,65.10 ⁻³ moles)	Borato de metilo: 0,8 g (7,7.10 ⁻³ moles)	77%
idem	60°C	Dimetil- sulfóxido 200 g	Perbenzoato de t.butilo: 1 g (5,15.10 ⁻³ moles)	0,91 g (5,15.10 ⁻³ moles)	Acido bó- rico: 0,32 g (5,15.10 ⁻³ moles)	93%
Acrilonitrilo: 80 g; Cloruro de vinilideno: 20 g	50°C	Dimetil- formamida 200 g	Hidroper- óxido de metiletil- cetona: 1 g (+)	1 g (5,69.10 ⁻³ moles)	Borato de metilo: 0,84 g (8,1.10 ⁻³ moles)	62%
			idem	idem	0	0
Acrilonitrilo: 80 g; Acetato, de vinilo: 20 g	idem	idem	idem	idem	Borato de metilo: 0,84 g	63%
			idem	idem	nada	15%
Acrilonitrilo: 80 g; Estireno 20 g	idem	idem	idem	idem	Borato de metilo: 0,84 g	62%
			idem	idem	nada	31%
Acrilonitrilo: 50 g; Estireno 50 g	idem	idem	idem	idem	Borato de metilo: 0,84 g	44%
			idem	idem	nada	22%

(+) Solución al 50% de ftalato de metilo.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del in-
5. ventionto, 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, también se



hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Francia con fecha y número siguientes: 17 de mayo de 1966, nº PV 61 921, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios

5. Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "Procedimiento de (co)polimerización en solución de acrilonitrilo"; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1.- Procedimiento de (co)polimerización en solución de acrilonitrilo, caracterizado porque la polimerización se inicia por medio de un sistema iniciador que comprende de 0,01 a 5% en peso, con relación al monómero, de un oxidante constituido por un compuesto

15. peroxigenado mineral, tal como el agua oxigenada, u orgánico, tal como hidroperóxido, perácido, peréster ó hidroxihidroperóxido; una cantidad equimolar, con relación al oxidante de un reductor, tal como el ácido ascórbico o benzoina, y un derivado del boro, en cantidad tal,

20. que se tenga menos de 0,01 mol de ácido bórico o de equivalente de ácido bórico por función peróxido.

25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente en el que se efectúa la polimerización es dimetilformamida, dimetilsulfóxido o carbonato de etilenglicol o de propilenglicol.

3.- Procedimiento de (co)polimerización en solución de acrilonitrilo; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

340615 17 MAY 1957



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

17 MAY. 1957

Madrid,

RHONE-POULENC S.A.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET

por Firmado: F. Hernández Ruiz