

P. 35.778.-  
Pos-11263 Asahi



343035

**Memoria descriptiva**

**343035**

**para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION por 10 años**

**a nombre de ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA**

**entidad / ~~MEXICANIDAD~~ japonesa**

**con domicilio en 25-1, Dojimahamadori-1-chome, Kita-Ku,  
Osaka, Japón**

**por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIMEROS Y COPOLIME-  
ROS DE ACRILONITRILLO" (Clase Internacional D01f)**

11.9.67

- 1 -



Este invento se refiere a la preparación de polímeros y copolímeros de acrilonitrilo.

5 Son conocidos los polímeros de acrilonitrilo y los copolímeros de acrilonitrilo con otros compuestos monoetilénicamente insaturados. Estos polímeros y copolímeros son utilizados en la producción de muchos productos comerciales valiosos tales como, por ejemplo, cauchos sintéticos y, más recientemente, fibras artificiales.

10 Se han encontrado dificultades en la polimerización y copolimerización de acrilonitrilo y se han consumido o dedicado considerables esfuerzos para el desarrollo de procedimientos comerciales prácticos. Un catalizador de polimerización conocido para ser utilizado en polimerizaciones en medios acuosos es el catalizador de tipo redox, que consiste en una mezcla de sustancias oxidantes y reductoras. Sustancias oxidantes apropiadas incluyen tanto peróxidos que producen oxígeno que pueden iniciar la polimerización por sí mismos, tales como persulfatos y perboratos (tal como se describe en la Memoria de la Patente 15 Nº 586.881), como sustancias que no pueden iniciar la polimerización por sí mismas, tales como cloratos y permanganato de potasio. Sustancias reductoras conocidas incluyen los sulfitos. Hablando de forma general, la eficacia de los catalizadores de polimerización del tipo redox depende de la combinación de sustancias utilizadas. 20 25

La utilidad de un catalizador de polimerización depende de las propiedades físicas y químicas del polímero producido, así como de la aptitud del catalizador para iniciar la polimerización. Es deseable que el catalizador 30 de lugar con altos rendimientos a la obtención de polí-

11.9.67



ros que tengan propiedades físicas superiores.

5 Para cualquier catalizador particular, se deben tener en cuenta los siguientes factores: la clase de radicales que inician la polimerización, la cantidad requerida para lograr una velocidad de polimerización comercialmente factible, la temperatura necesaria de polimerización, la facilidad de control del sistema de reacción, y especialmente cualesquiera reacciones secundarias indeseables (por ejemplo producción de polímero amarillento) durante  
10 el curso de la polimerización.

El presente invento crea un procedimiento para la polimerización o copolimerización de acrilonitrilo en presencia de una nueva combinación de catalizador.

15 De acuerdo con el presente invento, un procedimiento para preparar polímeros y copolímeros de acrilonitrilo comprende polimerizar acrilonitrilo, o una mezcla de al menos 85% en peso de acrilonitrilo y hasta 15% en peso de uno o mas compuestos copolimerizables monoetilénicamente insaturados, en un medio acuoso, a un pH de 1,5 a 4,0 y  
20 a una temperatura superior a 10°C, preferiblemente entre 40 y 75°C, en presencia, como catalizador, de una mezcla de (a) una sal de ácido hidroxinitrilomonosulfónico o ácido hidroxinitrilodisulfónico, y (b) dióxido de azufre, un bisulfito, un metabisulfito, un sulfito o un hidrosulfito.  
25 El procedimiento del invento proporciona polímeros y copolímeros de acrilonitrilo que tienen el grado necesario de polimerización, a partir de los cuales se pueden producir fibras de grado superior de blancura y de estabilidad térmica de la blancura. Además, el procedimiento  
30 del invento es fácil de controlar.

343035



El ácido hidroxinitrilomonosulfónico tiene la fórmula  $\text{HO.NH.SO}_3\text{H}$ , y el ácido hidroxinitrilodisulfónico tiene la fórmula  $\text{HO.N(SO}_3\text{H)}_2$ . Este último se hidroliza rápidamente en solución acuosa a un pH de 1,5 a 4,0, para formar el ácido monosulfónico, y por lo tanto ambos ácidos son equivalentes en el presente invento. Son utilizados preferiblemente en la forma de sus sales de sodio, potasio o amonio, y las dos primeras son especialmente preferidas, a causa de su buena solubilidad.

El ácido nitrosulfónico de la fórmula:  $\text{N(SO}_3\text{H)}_3$  no es capaz de iniciar la polimerización después de mezclarlo con el componente (b) de los catalizadores del invento. Se ha encontrado que los tiosulfatos, que son compuestos sulfoxi oxidables bien conocidos, no tienen actividad para iniciar la polimerización después de mezclarlos con un hidroxinitrilosulfonato. Compuestos orgánicos que contienen un átomo de azufre, tales como, por ejemplo, sulfito de dietilo o ácido toluenosulfónico tampoco muestran una actividad catalítica comercialmente aceptable, al mezclarlos con un hidroxinitrilosulfonato.

En el procedimiento del invento, la cantidad de la sal de ácido hidroxinitrilomonosulfónico es preferiblemente de 0,1 a 5,0% en peso de los monómeros que se polimerizan, y la cantidad de la sal del ácido hidroxinitrilodisulfónico es preferiblemente el porcentaje molar correspondiente (es decir 0,17 a 8,6%). El componente (b) del catalizador se utiliza preferiblemente en una cantidad de 1 a 10% en peso de los monómeros que se polimerizan. La proporción en peso de componente (a) a componente (b) se mantiene mejor entre 5:1 y 1:30. Dicho de forma general,

11.9.67

343035



la cantidad del catalizador puede variar dependiendo de las propiedades físicas deseadas para el polímero, de la velocidad de polimerización y de otros factores económicos. La polimerización se efectúa preferiblemente a -  
5 40-75°C. La velocidad de descomposición del catalizador de polimerización resulta demasiado grande para producir un polímero satisfactorio a temperaturas mas altas.

El procedimiento de polimerización se efectúa a un pH de 1,5-4,0. Con valores de pH fuera de este margen, se  
10 reduce grandemente, o desaparece, la actividad catalítica de los nuevos catalizadores. Con el fin de mantener dicho pH, se puede añadir a la mezcla de polimerización un ácido orgánico o inorgánico tal como ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorhídrico, o ácido oxálico.

15 El procedimiento de polimerización se efectúa en un medio acuoso, y la proporción en peso de los monómeros que se polimerizan al agua deberá ser mantenida entre 1:2 y 1:15. Cuando se disminuye la proporción de agua a monómero, es más difícil de eliminar el calor de polimerización  
20 y la suspensión producida de polímero resulta viscosa, pero el polímero se produce con buenos rendimientos, aumenta la capacidad de producción por unidad de volumen del recipiente de reacción, y se requiere menor cantidad de catalizador de polimerización por unidad de peso de monómero.  
25 Además, el polímero producido tiene mejores propiedades físicas y químicas cuando la proporción es mas baja. Es conveniente, por lo tanto, determinar la proporción de monómeros a agua teniendo en cuenta estos hechos.

La polimerización se efectúa preferiblemente en ausencia  
30 de oxígeno y, por lo tanto, el aire del reactor puede



ser reemplazado por gases inertes tales como, por ejemplo, nitrógeno, antes de que comience la polimerización. El oxígeno reduce la velocidad de polimerización y perjudica las propiedades físicas y químicas del polímero producido.

Metales pesados, tales como hierro y cobre, que son contaminantes familiares en sistemas de polimerización, tienen poco efecto sobre la reacción de polimerización, o sobre las propiedades físicas del polímero final. Esta es una de las ventajas del presente procedimiento. Cuando se utilizan catalizadores convencionales, tales como persulfato de amonio y bisulfito de sodio, o persulfato de amonio y ácido tioglicólico, tal como se puede observar en la tabla siguiente, la viscosidad reducida del polímero producido es afectada en gran manera por la presencia de los metales pesados.

| Viscosidad reducida del polímero producido |                                    | (determinada en dimetilformamida utilizando 0,2 g. de polímero en 100 cm <sup>3</sup> a 35°C) |   |
|--|------------------------------------|---|---|
| Ion metálico y concentración               | Sistema catalítico de este invento | Sistema de persulfato de amonio y bisulfito de sodio  | Sistema de persulfato de amonio y ácido trioglicólico |
| Fe <sup>++</sup> 0,1 ppm.                  | 1,58                               | 1,55  | 1,25  |
| 1  | 1,61                               | 1,24  | --  |
| 10   | 1,63                               | 0,86  | --  |
| Fe <sup>+++</sup> 1                        | 1,58                               | --  | 2,34  |
| 10   | 1,58                               | --  | --  |
| Cu <sup>++</sup> 1                         | 1,56                               | 1,47  | 2,10  |
| 10   | 1,54                               | 1,15  | --  |

11.9.67

- 6 - 343035



5 Los datos anteriores muestran que se puede utilizar tanto un reactor hecho de acero inoxidable como un reactor revestido con vidrio. Agentes de distribución y/o agentes de emulsificación pueden estar presentes en el sistema de polimerización.

10 El presente procedimiento se aplica a la preparación de polímeros y copolímeros de acrilonitrilo. Los compuestos monoetilénicamente insaturados que pueden ser copolimerizados con acrilonitrilo incluyen especialmente ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamidas, metacrilamida, acrilatos y metacrilatos, pero se pueden copolimerizar también acetato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, ácido itacónico, ácido metalilsulfónico y ácido para-estirenosulfónico.

15 El polímero o copolímero producido por el presente procedimiento es muy útil para preparar fibras sintéticas que tienen excelentes propiedades físicas. El polímero o copolímero es también útil para preparar películas y otros artículos.

20 El invento está ilustrado en los siguientes ejemplos. Las partes de los reaccionantes están todas en peso, salvo que se indique lo contrario.

EJEMPLO I

|    |  |             |
|----|--|-------------|
| 25 | Agua desionizada                       | 1300 partes |
|    | Acrilonitrilo                          | 100 "       |
|    | Hidroxinitrilomonosulfonato de potasio | 1,5 "       |
|    | Bisulfito de sodio                     | 3,8 "       |
|    | Acido sulfúrico                        | 0,3 "       |



Una mezcla de los ingredientes anteriores fué cargada en un reactor cerrado revestido de vidrio, equipado con un agitador mecánico y una envolvente, y se hizo pasar entonces nitrógeno en el mismo para eliminar el aire.

5 La temperatura se mantuvo a 60°C, mientras se agitaba durante 4 horas, para producir una suspensión de polímero que tenía un pH de 2,8. La suspensión fué retirada del reactor y el polímero fué separado inmediatamente después de esto por medio de un separador centrífugo, y fue lavado

10 do con agua en el mismo. El polímero fué secado entonces a 50°C y se obtuvo con color blanco. Rendimiento: 85%. La viscosidad reducida del polímero fué de 1,40 (determinada a 35°C utilizando una solución de 0,2 g. de polímero en 100 cm<sup>3</sup> de dimetilformamida). El polímero fué disuelto a

15 0°C en ácido nítrico acuoso (al 70% en peso), exento de ácido nitroso, para obtener una solución que contenía 24 g/100 cm<sup>3</sup> y después fué extruido a la velocidad de 4 m/min. en una solución acuosa de ácido nítrico (al 30% en peso). Las fibras extruidas fueron lavadas con agua, fueron es-

20 tiradas 7,5 veces en agua caliente a 100°C, y fueron secadas a 80°C para producir fibras de 2,95 denier que tenían una resistencia a la tracción de 3,75 g/denier y un alargamiento de 24%. Las fibras tenían buen grado de blancura y estabilidad térmica y no estaban apenas coloreadas

25 después del tratamiento con vapor de agua saturado durante 10 min. a 120°C.

343035

11.9.67



EJEMPLO II

|   |                                      |            |
|---|--------------------------------------|------------|
|   | Agua desionizada                     | 900 partes |
|   | Acrilonitrilo                        | 100 "      |
|   | Hidroxinitrilomonosulfonato de sodio | 0,8 "      |
| 5 | Bisulfito de sodio                   | 1,5 "      |
|   | Acido sulfúrico                      | 0,2 "      |

Los ingredientes anteriores fueron cargados continuamente en un reactor revestido con vidrio, equipado con una envolvente y un agitador. Se mantuvo la temperatura a 55°C y se controló la alimentación de forma que el tiempo medio de permanencia fuese de 6,5 horas. La suspensión de polímero, descargada de forma continua del reactor, tenía un pH de 2,7. La suspensión de polímero fué tratada como en el ejemplo I, para recuperar un polímero blanco con un rendimiento de 80%. La viscosidad reducida del polímero era de 1,50. (determinada como en el ejemplo I). Se produjeron a partir del polímero, igual que en el ejemplo I, fibras que tenían una finura de 2,70 denier, una resistencia a la tracción de 3,57 g/denier y un alargamiento de 25%. También tenían buen grado de blancura y buena estabilidad térmica.

EJEMPLO III

|    |  |             |
|----|--|-------------|
|    | Agua desionizada                       | 1300 partes |
|    | Acrilonitrilo                          | 93 "        |
| 25 | Acrilato de metilo                     | 7 "         |
|    | Hidroxinitrilomonosulfonato de potasio | 1,0 "       |
|    | Bisulfito de sodio                     | 6,8 "       |
|    | Acido sulfúrico                        | 0,3 "       |

343035



Una mezcla de los anteriores ingredientes fue poli-  
merizada a 65°C durante 4 horas, igual que en el ejemplo  
I. La suspensión de polímero tenía un pH de 2,8 y se recu-  
peró, con un rendimiento de 87%, un polímero blanco de  
5 viscosidad reducida de 1,54. Si el ácido sulfúrico fuese  
reemplazado por hidróxido de sodio y la reacción se efec-  
tuase a un pH de 4,5, la mezcla de reacción resultaría  
de color pardo y no se obtendría ningún polímero después  
de 10 horas a 65°C.

10

EJEMPLO IV

|                                      |      |        |
|--------------------------------------|------|--------|
| Agua desionizada                     | 1200 | partes |
| acrilonitrilo                        | 93   | "      |
| Acrilato de metilo                   | 7    | "      |
| Hidroxinitrilomonosulfonato de sodio | 1,8  | "      |
| 15 Bisulfito de sodio                | 6,0  | "      |
| Acido fórmico                        | 1,0  | "      |

Una mezcla de los anteriores ingredientes fué poli-  
merizada a 60°C durante 4 horas, igual que en el ejemplo  
I, y se obtuvo una suspensión de polímero que tenía un  
20 pH de 2,5, a partir de la cual se recuperó, con un rendi-  
miento de 89%, un polímero blanco de viscosidad reducida  
de 1,45. Cuando no se utilizó hidroxinitrilomonosulfonato  
de sodio o no se utilizó bisulfito de sodio, se obtuvo un  
polímero con un rendimiento menor de 5% después de 10 ho-  
25 ras de polimerización a 60°C.

343035



EJEMPLO V

|   |                                       |             |
|---|---------------------------------------|-------------|
|   | Agua desionizada                      | 1300 partes |
|   | Acrilonitrilo                         | 9,5 "       |
|   | Acrilato de metilo                    | 7,5 "       |
| 5 | Metililsulfonato de sodio             | 0,5 "       |
|   | Hidroxinitrilomonosulfonato de amonio | 1,5 "       |
|   | Bisulfito de sodio                    | 6,0 "       |
|   | Acido sulfúrico                       | 0,5 "       |

Una mezcla de los anteriores ingredientes fue poli-  
10 merizada a 55°C durante 4 horas, como en el Ejemplo I, y  
se obtuvo una suspensión de polímero que tenía un pH de  
2,4 a partir de la cual se recuperó, con un rendimiento  
de 85%, un polímero blanco de viscosidad reducida de 1,7l.

Ejemplo VI

|    |                                      |            |
|----|--------------------------------------|------------|
| 15 | Agua desionizada                     | 900 partes |
|    | Acrilonitrilo                        | 90,5 "     |
|    | Acrilato de metilo                   | 9,0 "      |
|    | Metililsulfonato de sodio            | 0,5 "      |
|    | Hidroxinitrilomonosulfonato de sodio | 0,8 "      |
| 20 | Bisulfito de sodio                   | 3,4 "      |
|    | Acido sulfúrico                      | 0,2 "      |

Una mezcla de los anteriores ingredientes fue carga  
da de forma continua en un reactor de acero inoxidable qui  
pado con un agitador y una envolvente. La temperatura fué  
25 mantenida a 55°C y el tiempo medio de permanencia de los  
reaccionantes fué mantenido en 4 horas. La suspensión de  
polímero, que tenía un pH de 2,9, fué descargada continua

343035



mente del reactor. La suspensión fue tratada como en el ejemplo I, para producir un polímero blanco con viscosidad reducida de 1,41, en un rendimiento de 75%. El polímero fué disuelto a 0°C en ácido nítrico acuoso (al 70% en peso) exento de ácido nitroso, para obtener una solución de 25 g/100 cm<sup>3</sup>, que fue extruída a 0°C en una solución acuosa de ácido nítrico (al 30% en peso) a una velocidad de 5 m/min. Las fibras así obtenidas fueron lavadas con agua, fueron estiradas 8 veces en agua caliente a 100°C, y fueron secadas a 80°C para obtener fibras de 2,75 denier que tenían una resistencia a la tracción de 3,95 g/denier y un alargamiento de 23%. Las fibras eran muy blancas y apenas estaban coloreadas después de un tratamiento térmico en húmedo con vapor de agua a 120°C durante 10 minutos. Fueron sumergidas en un baño colorante acuoso que contenía 0,25% en peso de Severon Green B con una proporción de baño de 40 y a una temperatura de 100°C durante una hora, en que absorbieron 6,5% del colorante, basado en el peso de la fibra.

20

EJEMPLO VII

|    |                                      |             |
|----|--------------------------------------|-------------|
|    | Agua desionizada                     | 1300 partes |
|    | Acrilonitrilo                        | 92 "        |
|    | Metacrilato de metilo                | 5,0 "       |
|    | Acrilamida                           | 3,0 "       |
| 25 | Hidroxinitrilomonosulfonato de sodio | 0,5 "       |
|    | Bisulfito de sodio                   | 6,0 "       |
|    | Acido sulfúrico                      | 0,4 "       |

11.9.67



Una mezcla de los anteriores ingredientes fué poli-  
merizada a 70°C durante 4 horas, igual que en el ejemplo  
I, y se obtuvo una suspensión de polímero de pH 2,6, a  
partir de la cual se recuperó con un rendimiento de 87%  
5 un polímero blanco de viscosidad reducida 1,35.

EJEMPLO VIII

|    |                                      |             |
|----|--------------------------------------|-------------|
|    | Agua desionizada                     | 1300 partes |
|    | Acrilonitrilo                        | 96 "        |
|    | Acrilamida                           | 4,0 "       |
| 10 | Hidroxinitrilomonosulfonato de sodio | 2,0 "       |
|    | Bisulfito de sodio                   | 4,6 "       |
|    | Acido sulfúrico                      | 0,6 "       |

Una mezcla de los anteriores ingredientes fué poli-  
merizada a 60°C durante 4 horas, igual que en el ejemplo  
15 I, y se obtuvo una suspensión de polímero de pH 2,4, a  
partir del cual se recuperó, con un rendimiento de 86% un  
polímero blanco de viscosidad reducida 1,35.

EJEMPLO IX

|    |                                      |             |
|----|--------------------------------------|-------------|
|    | Agua desionizada                     | 1300 partes |
| 20 | Acrilonitrilo                        | 97 "        |
|    | Acido itacónico                      | 3,0 "       |
|    | Hidroxinitrilomonosulfonato de sodio | 1,0 "       |
|    | Bisulfito de sodio                   | 3,1 "       |
|    | Acido sulfúrico                      | 0,5 "       |

25 Una mezcla de los anteriores ingredientes fué poli-  
merizada a 60°C durante 4 horas, igual que en el Ejemplo  
I, y se obtuvo una suspensión de polímero de pH 2,5, a par-  
tir de la cual se recuperó, con un rendimiento de 70%, un

343035



polímero blanco de viscosidad reducida 1,63.

EJEMPLO X

|   |  |            |
|---|--|------------|
|   | Agua desionizada                       | 900 partes |
|   | Acrilonitrilo                          | 92 "       |
| 5 | Metacrilato de metilo                  | 8          |
|   | Hidroxinitrilomonosulfonato de potasio | 2,8 "      |
|   | Bisulfito de sodio                     | 1,2 "      |
|   | Acido nítrico                          | 0,2 "      |

10 Una mezcla de los anteriores ingredientes fué polimerizada a 50°C y el tiempo medio de permanencia fué de 6,5 horas, igual que en el ejemplo II. Se obtuvo una suspensión de polímero de pH 2,4, a partir de la cual se recuperó, con un rendimiento de 80%, un polímero blanco de viscosidad reducida 1,65.

15

EJEMPLO XI

|    |                                       |             |
|----|---------------------------------------|-------------|
|    | Agua desionizada                      | 1200 partes |
|    | Acrilonitrilo                         | 92 "        |
|    | Metacrilato de metilo                 | 8 "         |
|    | Hidroxinitrilomonosulfonato de amonio | 1,0 "       |
| 20 | Bisulfito de sodio                    | 5,2 "       |
|    | Acido sulfúrico                       | 0,4 "       |

25 Una mezcla de los anteriores ingredientes fué polimerizada a 60°C durante 4 horas, igual que en el ejemplo I, y se obtuvo una suspensión de polímero de pH 2,6 a partir de la cual se recuperó, con un rendimiento de 90%, un polímero blanco de viscosidad reducida 1,63.

343035



EJEMPLO XII

|   |  |             |
|---|--|-------------|
|   | Agua desionizada                       | 1200 partes |
|   | Acrilonitrilo                          | 94 "        |
|   | Acrilato de metilo                     | 6 "         |
| 5 | Hidroxinitrilomonosulfonato de potasio | 1,0 "       |
|   | Sulfito de sodio                       | 7,3 "       |
|   | Acido sulfúrico                        | 3,4 "       |

10 Una mezcla de los anteriores ingredientes fué polimerizada a 60°C durante 4 horas, como en el ejemplo I, y se obtuvo una suspensión de polímero de pH 2,7 a partir de la cual se recuperó, con un rendimiento de 92%, un polímero blanco de viscosidad reducida 1,58.

EJEMPLO XIII

|    |                                    |            |
|----|------------------------------------|------------|
| 15 | Agua desionizada                   | 900 partes |
|    | Acrilonitrilo                      | 95 "       |
|    | Acrilato de metilo                 | 5 "        |
|    | Hidroxinitrilodisulfonato de sodio | 1,5 "      |
|    | Bisulfito de sodio                 | 2,4 "      |
| 20 | Acido sulfúrico                    | 0,3 "      |

25 Una mezcla de los anteriores ingredientes fue polimerizada a 45°C y con un tiempo medio de permanencia de 4 horas, igual que en el Ejemplo II, y se obtuvo una suspensión de polímero de pH 2,7, a partir de la cual se recuperó, con un rendimiento de 81%, un polímero blanco de viscosidad reducida 1,41. El polímero fué disuelto a 0°C en ácido nítrico acuoso (al 70% en peso) exento de ácido nitroso, para obtener una solución de 26g/100cm<sup>3</sup>, y después fué extruído a 0°C en una solución acuosa de ácido nítrico

343035



(al 30% en peso) a una velocidad de 5 m/min. Las fibras así obtenidas fueron lavadas con agua, fueron estiradas 7 veces en agua caliente a 100°C y fueron secadas a 80°C, para producir fibras de 2,95 denier que tenían una resistencia a la tracción de 3,45 g/denier y un alargamiento de 25%.

Las fibras eran muy blancas y apenas estaban coloreadas después de un tratamiento térmico con vapor de agua a 120°C durante 10 minutos. Fueron sumergidas en un baño colorante acuoso que contenía 0,25% en peso de Severon Green B con una proporción de baño de 40 y a una temperatura de 100°C durante 1 hora, en que absorbieron 45% de colorante por peso de fibra.

EJEMPLO XIV

|    |                                    |            |
|----|------------------------------------|------------|
| 15 | Agua desionizada                   | 900 partes |
|    | Acrilonitrilo                      | 91,6 "     |
|    | Acrilato de metilo                 | 8,0 "      |
|    | Metalil-sulfonato de sodio         | 0,4 "      |
|    | Hidroxinitrilodisulfonato de sodio | 1,5 "      |
| 20 | Bisulfito de sodio                 | 3,2 "      |

Acido sulfúrico Tal como se muestra en la siguiente tabla.

Una mezcla de los anteriores ingredientes fue polimerizada a una temperatura de 55°C y con un tiempo medio de permanencia de 4 horas. Los resultados fueron los siguientes:

|                                 |          |             |             |             |             |             |
|---------------------------------|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| <u>Acido sulfúrico (partes)</u> | <u>0</u> | <u>0,02</u> | <u>0,19</u> | <u>0,50</u> | <u>0,82</u> | <u>2,76</u> |
| pH de la suspensión de polímero | 3,5      | 3,3         | 3,1         | 2,7         | 2,3         | 1,5         |
| Rendimiento (% en peso)         | 80       | 83          | 84          | 83          | 83          | 74          |
| Viscosidad reducida             | 1,62     | 1,44        | 1,18        | 1,21        | 1,37        | 2,42        |

**343035**



EJEMPLO XV

|   |                                      |             |
|---|--------------------------------------|-------------|
|   | Agua desionizada                     | 1200 partes |
|   | Acrilonitrilo                        | 92 "        |
|   | Acrilato de metilo                   | 8 "         |
| 5 | Hidroxinitrilodisulfonato de potasio | 1,8 "       |
|   | Metabisulfito de sodio               | 1,2 "       |
|   | Acido sulfúrico                      | 0,6 "       |

Una mezcla de los anteriores ingredientes fué poli-  
merizada a 60°C durante 4 horas, como en el ejemplo I, y  
10 se obtuvo una suspensión de polímero de pH 2,6, a partir  
de la cual se recuperó, con un rendimiento de 95%, un  
polímero blanco de viscosidad reducida 0,95.

EJEMPLO XVI

|    |                                     |             |
|----|-------------------------------------|-------------|
|    | Agua desionizada                    | 1200 partes |
| 15 | Acrilonitrilo                       | 94 "        |
|    | Acrilato de metilo                  | 6 "         |
|    | Hidroxinitrilodisulfonato de amonio | 1,8 "       |
|    | Sulfito de sodio                    | 7,3 "       |
|    | Acido sulfúrico                     | 3,4         |

20 Una mezcla de los anteriores ingredientes fué poli-  
merizada a 60°C durante 4 horas, igual que en el ejemplo  
I, y se obtuvo una suspensión de polímero de pH 2,8, a  
partir del cual se recuperó, con un rendimiento de 90%,  
un polímero blanco de viscosidad reducida 1,62.

25

343035



EJEMPLO XVII

|   |                                      |             |
|---|--------------------------------------|-------------|
|   | Agua desionizada                     | 1000 partes |
|   | Acrilonitrilo                        | 92 "        |
|   | Acrilato de metilo                   | 8 "         |
| 5 | Hidroxinitrilodisulfonato de potasio | 1,5 "       |
|   | Hidrosulfito de sodio                | 6,7 "       |
|   | Acido sulfúrico                      | 2,8 "       |

Una mezcla de los anteriores ingredientes fué polimerizada a 55°C durante 6 horas, igual que en el Ejemplo I, y se obtuvo una suspensión de polímero de pH 2,3, a partir de la cual se recuperó, con un rendimiento de 80%, un polímero blanco de viscosidad reducida 1,44.

EJEMPLO XVIII

|    |                                      |             |
|----|--------------------------------------|-------------|
|    | Agua desionizada                     | 1200 partes |
| 15 | Acrilonitrilo                        | 92 "        |
|    | Acrilato de metilo                   | 8 "         |
|    | Hidroxinitrilodisulfonato de potasio | 1,8 "       |
|    | Dióxido de azufre                    | 3,7 "       |

Una mezcla de los anteriores ingredientes fué polimerizada a 60°C durante 4 horas y se obtuvo una suspensión de polímero de pH 1,9, a partir de la cual se recuperó, con un rendimiento de 85%, un polímero blanco de viscosidad reducida 2,35.

- N O T A - **343035**

25 Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada, ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción por DIEZ años, son los siguientes:

1º.- Procedimiento para preparar polímeros y co-



5 polímeros de acrilonitrilo, que comprende polimerizar acrilonitrilo o una mezcla de al menos 85% en peso de acrilonitrilo y hasta 15% en peso de uno o más compuestos monoetilénicamente insaturados copolimerizables, en un medio acuoso, a un pH de 1,5 a 4,0 y a una temperatura superior a 10°C, en presencia, como catalizador, de una mezcla de (a) una sal de ácido hidroxinitrilomonosulfónico o hidroxinitrilodisulfónico y (b) dióxido de azufre, un bisulfito, un metabisulfito, un sulfito o un hidrosulfito.

10 2º.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la polimerización se lleva a cabo entre 40 y 75°C.

15 3º.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en que la sal de ácido hidroxinitrilomonosulfónico o hidroxinitrilodisulfónico es una sal de sodio, potasio o amonio.

20 4º.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en que el acrilonitrilo es copolimerizado con ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida, metacrilamida, un acrilato o un metacrilato.

25 5º.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en que la polimerización se lleva a cabo en presencia de 0,1 a 5,0% en peso de una sal de ácido hidroxinitrilomonosulfónico o de 0,17 a 8,6% de una sal de ácido hidroxinitrilodisulfónico, estando calculados los porcentajes con relación al peso de los monómeros que se polimerizan.

30 6º.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en que la polimerización se lleva a cabo en presencia de un bisulfito, un metabisulfito,



to, un sulfito o un hidrosulfito de un metal monovalente.

5 7º.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en que la polimerización se lleva a cabo en presencia de 1 a 10% de dióxido de azufre, un bisulfito, metabisulfito, sulfito o hidrosulfito.

8º.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en que la proporción en peso de componente (a) a componente (b) en el catalizador está entre 5:1 y 1:30.

10 9º.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en que la proporción en peso de los monómeros que se polimerizan a agua está entre 1:2 y 1:15.

15 10º.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en que la polimerización se lleva a cabo en ausencia de oxígeno.

11º.- Un procedimiento para preparar polímeros y copolímeros de acrilonitrilo.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

20 SEP 1967

Madrid,

P.A.

Alberto de Izabier  
*[Handwritten signature]*

343035