

P-35.779

Pos 11264 Asahi



343036

**Memoria descriptiva**

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

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

entidad / ~~de nacionalidad~~ **japonesa**

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

por: **"UN METODO CONTINUO DE PRODUCIR POLIMEROS DE ACRILONITRILLO, O SUS COPOLIMEROS"** (Clase Internacional D01f).

2.9.1967



El presente invento se refiere a un método de producir de manera continua polímeros de acrilonitrilo; o sus copolímeros con uno o más compuestos etilénicamente insaturados copolimerizables con el mismo, utilizando un hidroxinitrilosulfonato y sulfitos como catalizadores de polimerización, utilizando dos recipientes, uno primario y otro secundario, en un medio acuoso.

Es decir, el presente invento consiste en mantener la concentración total de monómeros y polímeros entre 7 y 25%, especialmente entre 8 y 17%, en el recipiente de polimerización primario, y realizar la reacción de polimerización a un pH de 2,3 a 3,9, utilizando hidroxinitrilosulfonato y sulfitos, hasta que se obtiene un rendimiento de polimerización de 80 a 90%, introducir esta suspensión de polímero en el recipiente de polimerización secundario y mantener el pH entre 1,1 y 2,3, de manera que se obtiene un aumento ( $\Delta \eta_2$ ) del rendimiento de polimerización, tal como se representa en la fórmula siguiente, en función del rendimiento de polimerización ( $\eta_1$ ) en el recipiente de reacción de polimerización primario.

$$\Delta \eta_2 = -\frac{1}{2} \eta_1 + 50 \pm 2$$

en que  $80 \leq \eta_1 \leq 90$

La utilización más importante de los polímeros de acrilonitrilo o de sus copolímeros, es para la producción de fibras. En lo que se refiere a los polímeros para formar fibras, que requieren un cierto número de características para muchos fines. Sobre todo, una de las indispensables es una buena aptitud del polímero pa-



ra ser estirado en el procedimiento de hilatura.

Los siguiente es un ejemplos del caso de la producción de fibras a partir de polímeros o copolímeros de acrilonitrilo. Los polímeros o copolímeros de acrilonitrilo son estirados a una temperatura superior al punto de transición secundario, después de disolverlos en un disolvente apropiado, y son coagulados después en forma de hilo, extruyéndolos en un baño de coagulación apropiado a través de las hileras.

10 Cuando se busca obtener fibras con un denier requerido y una resistencia mecánica dada orientando las moléculas, esta operación de estirado del procedimiento de hilatura es indispensable para fabricar fibras químicas. Sin embargo, existen algunas ocasiones en las que, dependiendo del carácter de los polímeros, acontece la rotura de las fibras antes de que se alcance un estirado suficiente. En dichos casos, no sólo no se pueden obtener fibras con un denier requerido, sino que tampoco se pueden utilizar prácticamente las fibras resultantes, a causa de su baja resistencia mecánica, Incluso si no se rompen cuando son estiradas hasta el alargamiento máximo, tiende a ocurrir la rotura con facilidad con un ligero cambio del procedimiento de hilatura, lo que da lugar a hilos no estirados mezclados con las 25 fibras. Dado que tales fibras interfieren con los procedimientos de tejido en telar o de tejido de punto en gran extensión, apenas tienen valor comercial.

Aunque existen un cierto número de factores que afectan la aptitud para ser estirados antes mencionada, se infiere con facilidad que son factores muy im-

2.10.1967

- 3 - 343036



portantes, en este caso, la distribución de pesos moleculares y la estructura molecular de los polímeros. Parece que éstos están determinados principalmente por la naturaleza del catalizador de polimerización y las condiciones de polimerización. Como resultado de varias investigaciones para producir un polímero con buena aptitud para ser estirado, utilizando hidroxinitrilosulfonato y sulfito como catalizadores de polimerización, los inventores descubrieron que se puede preparar un polímero con buena aptitud para ser estirado por el método del presente invento.

Además, de acuerdo con el presente invento, se puede observar también una mejora en lo que respecta a la aptitud del polímero para ser teñido (absorción de colorante), que es otra característica requerida para formar fibras. La aptitud para ser teñido parece que es atribuida al número de grupos terminables que tienen afinidad para los colorantes básicos, y a la estructura molecular del polímero, etc.

El método de polimerización continua del presente invento consiste en producir un polímero que tiene las características antes mencionadas utilizando los recipientes primario y secundario de polimerización, que tienen diferentes funciones entre ellos.

La polimerización se lleva a cabo a un pH de 2,3 a 3,9 en el recipiente de polimerización primario hasta que el rendimiento de polimerización llega a 80 a 90% utilizando una cantidad apropiada de hidroxinitrilosulfonato y sulfitos como catalizadores, lo que proporciona un grado de polimerización dentro del margen prác-



5 tico, y manteniendo también la concentración total de monómeros y polímeros entre 7 y 25%, especialmente 8 y 17%. Seguidamente, el polímero es alimentado en el recipiente de polimerización secundario. Este es el procedimiento más importante de la polimerización.

En el recipiente de polimerización secundario se añade una cantidad apropiada de ácido a la suspensión de polímero suministrada desde el recipiente de polimerización primario, de disminuye el pH hasta entre 1,1 y 2,3, y se produce o proporciona un aumento del rendimiento de polimerización ( $\Delta \eta_{2\%}$ ) tal como se expresa en la fórmula siguiente, en función del rendimiento de polimerización ( $\eta_{1\%}$ ) en el recipiente de polimerización primario.

15 
$$\Delta \eta_{2\%} = -\frac{1}{2} \eta_{1\%} + 50 \pm 2$$
  
en que  $80 \leq \eta_{1\%} \leq 90$

La parte principal del presente invento consiste en proporcionar un cierto aumento del rendimiento de polimerización a un pH bajo en el recipiente de polimerización secundario, después de realizar la polimerización hasta cierta extensión en el recipiente de polimerización primario. Se ha descubierto que el polímero obtenido por este método es extremadamente superior con respecto a su aptitud para ser estirado y a la aptitud para ser teñido.

Las condiciones de polimerización en el recipiente primario tienen influencia sobre la facilidad de la operación de polimerización así como sobre las diversas características del polímero.

30

2.10.1967

- 5 -

343036



En el caso en que se utilizan como catalizadores los hidroxinitrilosulfonatos y sulfitos, la suspensión de polímero tiende a resultar viscosa, ya que las partículas del polímero resultan densas, hablando  
5 generalmente, independientemente de la concentración del monómero o de la concentración de monómero más polímero en el recipiente de reacción. Especialmente cuando la polimerización se lleva a cabo bajo unas condiciones en que el peso de monómero más polímero es superior a 25%  
10 del peso total, la deposición de polímero sobre las paredes del recipiente resulta evidente incluso si la concentración de monómeros es baja (hablando generalmente, cuanto más alta es la concentración de monómeros, mayor es la deposición sobre las paredes), aunque el grado de  
15 dicha deposición varía algo dependiendo de la concentración de monómeros. Por otra parte, parece que los cambios de estructura molecular del polímero, la ramificación y otros, tienen lugar cuando la polimerización se realiza a concentraciones más altas que 25%, y en dicho caso,  
20 no se puede obtener el efecto del presente invento. Si la polimerización se lleva a cabo a concentraciones más bajas que 7%, resulta difícil obtener un rendimiento de polimerización de 80 a 90% a una velocidad de polimerización práctica, y se pierde el efecto del presente invento.  
25 Correspondientemente, la polimerización se debe llevar a cabo dentro de un margen de concentraciones de 7 a 25%, y en este caso, el margen de 8 a 17% da lugar a los resultados más eficaces.

Por otra parte, el rendimiento de polimerización del recipiente de polimerización primario debe ser  
30



de 80 a 90%. Parece que, debido a los cambios de distribución de pesos moleculares y de estructura molecular, tales como ramificación etc., el efecto del presente invento no puede obtenerse cuando el rendimiento de polimerización es menor de 80% o superior a 90%, y parece que esta condición tiene que ver algo con las condiciones de polimerización en el recipiente secundario.

Como la reacción de polimerización utilizando hidroxinitrilo sulfonato y sulfitos como catalizadores, es extremadamente sensible al pH del sistema, es necesario un estricto control del pH. Si el pH del recipiente de polimerización primario se desvía del margen de 2,3 a 3,9, no se puede obtener el rendimiento de polimerización esperado y, consiguientemente, se pierde el efecto del presente invento.

En el recipiente de polimerización secundario, cierta cantidad del polímero producido en el recipiente primario es sometida adicionalmente a polimerización. Esto tiene importancia por el hecho de que una pequeña cantidad de polímero polimerizado adicionalmente, originalmente producido en el recipiente primario, y el polímero producido recientemente en el recipiente secundario son mezclados aquí con la gran cantidad de polímero procedente del recipiente primario. La concentración de monómero en el recipiente de polimerización secundario es baja, y parece que, realizando la polimerización bajo dichas condiciones a un pH inferior al del recipiente de polimerización primario en aproximadamente 1 a 1,5, se produce un polímero que es considerablemente diferente, tanto en la distribución de pesos moleculares como



5 en la estructura molecular, de los preparados en el re-  
cipiente de polimerización primario, que parece que es  
la mezcla de polímero reformado o modificado proceden-  
te del primer recipiente de polimerización y del polí-  
mero producido en el recipiente secundario, y este efec-  
to no puede obtenerse por simple mezclado de los políme-  
ros. Se infiere que dicha mezcla de polímeros reforma-  
dos y no reformados contribuye a la mejora de cualidades  
tales como aptitud para ser estirados y aptitud para ser  
10 tejidos. La proporción de estos diferentes polímeros  
en la mezcla parece que está regulada necesariamente por  
el rendimiento de polimerización en el recipiente de po-  
limerización primario. De acuerdo con el resultado de  
los experimentos, el efecto del presente invento ha si-  
15 do obtenido en realidad mezclándolos en un grado tal co-  
mo se representa por la fórmula antes mencionada. En el  
caso de una mezcla ordinaria de polímeros, no sólo es di-  
fícil obtener dichos efectos sino que es complicada la  
determinación de la proporción de mezcla, y por lo tan-  
to no es aprovechable o útil de ninguna manera desde un  
20 puntos de vista industrial.

Por la razón de que en el presente invento, la  
influencia de la temperatura de polimerización sobre este  
efecto, es comparativamente pequeña, se puede seleccio-  
25 nar una temperatura opcional entre 40 y 70°C. No es pre-  
ferible para la polimerización una temperatura mayor que  
70°C o menor de 40°C, debido al hecho de que el polímero  
tiende a resultar coloreado en el primer caso, y se re-  
quiere un largo tiempo de permanencia en el último caso  
30 para obtener el rendimiento de polimerización esperado.



Usualmente, se utiliza una temperatura entre 50 y 60°C.

Además, se pueden añadir al recipiente de polimerización secundario catalizadores de polimerización, monómeros, etc..

5                   En lo que se refiere al catalizador de polimerización redox para el acrilonitrilo o para una mezcla de acrilonitrilo y otros compuestos monoetilénicamente insaturados copolimerizables con los mismos, son conocidos muchos catalizadores tales como el sistema de persulfato y sulfito, el sistema de clorato y sulfito, el sistema de peróxido de hidrógeno y sal ferrosa, y otros. Sin embargo, se ha confirmado que el sistema de hidroxinitrilosulfonato y sulfitos, utilizado en el presente invento tiene una potente aptitud iniciadora de la polimerización, y proporciona un polímero con excelente grado de blancura y estabilidad térmica, haciéndolo de esta manera bastante satisfactorio para la fabricación de polímeros o copolímeros de acrilonitrilo, apropiados para la producción de fibras. Por otra parte, a causa del hecho de que cada uno de los sistemas de catalizador redox, antes mencionados, es generalmente sensible a una pequeña cantidad de iones de metal pesado, que están siempre presentes en el sistema de polimerización, es muy difícil controlar el grado de polimerización y la velocidad de polimerización, incluso si se presta una cuidadosamente atención a la operación. Contrariamente a esto, el sistema de catalizador de hidroxinitrilosulfonato y sulfitos, que se utiliza en el presente invento, apenas es afectado por la presencia de dichos iones de metal pesado. De esta manera, la estabilidad de trabajo o

5  
10  
15  
20  
25  
30

3.10.1967

343036



funcionamiento, que es de máxima importancia desde un punto de vista industrial, ha podido obtenerse por primera vez utilizando el presente sistema de catalizador.

5 Ha de ser atribuido probablemente a un mecanismo de polimerización específico para el sistema de catalizador que comprende hidroxinitrilosulfonato y sulfitos, el hecho de que dicho beneficio no pueda ser obtenido incluso si se aplica el método de polimerización del presente invento a sistemas de persulfato y sulfito, de clorato y sulfito, de peróxido de hidrógeno y sal  
10 ferrosa, o a otros sistemas de catalizador.

En el presente invento, hidroxinitrilosulfonato significa ácido hidroxinitrilomonosulfónico o ácido hidroxinitrilodisulfónico a las sales de los mismos,  
15 y es generalmente la sal de un metal alcalino, tal como sodio, potasio y litio, o de amonio. Cada uno de estos compuestos puede utilizarse solo o en forma de mezclas de dos o más de ellos. Los siguientes iones están incluidos entre los sulfitos: iones sulfito, hiposulfito, metasulfito, bisulfito y metabisulfito, que son suministrados en la forma de ácidos, o generalmente de sales  
20 de metales alcalinos, tales como sodio, potasio y litio, o de amonio. Cada uno de estos compuestos puede utilizarse sólo o en forma de mezcla de dos o más.

25 En el presente invento, los compuestos monoetilénicamente insaturados copolimerizables con el acrilonitrilo son, por ejemplo, los siguientes: estireno y compuestos de sustitución con alcohol del mismo, por ejemplo para-metil estireno, para-etil estireno, 2,4-dietil estireno, etc.; ésteres de vinilo, especialmente éste-

30



res de vinilo de ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados, por ejemplo acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, etc., halogenuros de vinilo y vinilideno, por ejemplo cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo, bromuro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilideno, bromuro de vinilideno, etc; alcoholes del tipo alílico, por ejemplo alcohol alílico, alcohol metilílico, alcohol etilílico, etc; ácido acrílico y sus compuestos sustituidos por alcohol, por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido beta, beta-dimetil acrílico, etc; y ésteres de alcohol de dichos ácidos, por ejemplo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de laurilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, metacrilato de laurilo, etc; y ésteres de aminoalcohol de dichos ácidos, por ejemplo metacrilato de beta-diethyl aminocetilo, metacrilato de beta-dimetil aminoetilo, acrilato de gamma-dimetil aminopropilo, etc.; y ésteres de sulfoalcohol de dichos ácidos, por ejemplo, metacrilato de 3-sulfo-propilo, metacrilato de 2-sulfoetilo, acrilato de 2-sulfoetilo, etc.; y amidas de dichos ácidos, por ejemplo acrilamida, metacrilamida, etacrilamida, etc; compuestos de acrilonitrilo, sustituidos por monoalcohol, por ejemplo metacrilonitrilo, beta, beta-dimetilacrilonitrilo, etc.; compuestos vinílicos que contienen grupos de ácido sulfónico, por ejemplo ácido vinil sulfónico, ácido alil sulfónico, ácidos metalil sulfónicos, ácido paraestireno sulfónico, ácido orto-estireno sulfónico, etc; compuestos vinílicos que contienen átomos de nitrógeno

3.10.1967

343036



básicos, por ejemplo 2-metil-5-vinil piridina, 5-etil-2-  
vinil piridina, 4,6-dimetil-2-vinil piridina, etc.; áci-  
dos policarboxílicos insaturados y sus ésteres de alcohol,  
por ejemplo ácido itacónico, ácido gamma-butireno-  
5 alfa, gamma-dicarboxílico, itaconato de dimetilo, malea-  
to de dietilo, itaconato de dibutilo, etc.

En el presente invento, el peso molecular del  
polímero no está limitado a ningún margen. Sin embargo,  
es preferible un peso molecular del polímero para un  
10 valor entre 1 y 3 de  $\eta_{\text{esp}/C}$ , medido con la concentración  
de polímero de 0,2g 100 cm<sup>3</sup> a 35°C, utilizando dimetil-  
formamida como disolvente. Un polímero fuera de este mar-  
gen no proporciona buenas fibras de utilización prácti-  
ca, en lo que concierne a la resistencia a la tracción  
15 y otras propiedades físicas. Usualmente se escoge un va-  
lor de  $\eta_{\text{esp}/C}$  entre 1,1 y 2,0.

Además, se pueden añadir agentes de transfe-  
rencia de cadena, tales como mercaptanos y similares,  
agentes dispersantes tales como polialcohol vínflico,  
20 sulfato de sodio y similares, agentes emulsificantes ta-  
les como laurilsulfato de sodio y similares, y otros agen-  
tes auxiliares de polimerización. Seguidamente se dan  
los ejemplos del presente invento, el cual no está li-  
mitado, sin embargo, sólomente a estos ejemplos.

25 EJEMPLO 1.

Se instalaron dos recipientes de polimeriza-  
ción revestidos con vidrio, equipado cada uno de ellos  
con un agitador. La capacidad del recipiente de polimeri-  
zación primario era de 24, y la del recipiente de poli-  
30 merización secundario era de 12 l. El recipiente de po-



limerización primario estaba 5 cm. más alto que el recipiente de polimerización secundario, de forma que la suspensión podía moverse desde el recipiente de reacción primario al secundario que rebosa. Los recipientes de polimerización primario y secundario fueron llenados con agua, ajustada con ácido sulfúrico de forma que los pH fueran, respectivamente, de 2,5 y 1,3, y las temperaturas de ambos recipientes se mantuvieron en 55°C. Cada una de las siguientes soluciones fueron alimentadas simultáneamente al recipiente de polimerización primaria, con las siguientes velocidades y con agitación.

Alimentación núm.1. Una solución mixta de 92 partes (en peso; siempre que no se especifique otra cosa) de acrilonitrilo y 8 partes de metacrilato de metilo, 11 cm<sup>3</sup>/minuto.

Alimentación núm. 2. 2,4 partes de hidroxinitrilosulfonato de sodio disuelto en 1000 partes de agua, 15 cm<sup>3</sup>/minutos.

Alimentación núm 3. 12 partes de sulfito de sodio ácido disuelto en 1000 partes de agua, 15 cm<sup>3</sup>/minuto.

Alimentación núm. 4. 0,96 partes de ácido sulfúrico disuelto en 1000 partes de agua, 20 cm<sup>3</sup>/minutos.

En el recipiente de polimerización secundario, se mantuvo el pH de 1,3 con ácido sulfúrico 1N. En un espacio de aproximadamente 10 minutos comenzó la polimerización. El tiempo de permanencia en el recipiente primario fué de 6 horas, y de 3 horas en el recipiente secundario. Después de aproximadamente 27 horas, el sistema estaba en un estado estable. En este momento, el ren-

3.10.1967

- 13 - 343036



diminuto de polimerización en el recipiente primario era de 85%, el pH era de 2,5 y el valor de  $\nu_{\text{esp/C}}$ , medido para este polímero en dimetilformamida a 35°C en una concentración de 0,2 g/100 cm<sup>3</sup>, era de 1,53 (también se emplearon las mismas condiciones en las ulteriores mediciones). Por otra parte, el aumento del rendimiento de polimerización en el recipiente de polimerización secundario era de 8%, el pH era de 1,3 y el valor de  $\nu_{\text{esp/C}}$  del polímero era de 1,45. El polímero procedente del recipiente de polimerización secundario fué teñido con una solución al 0,15% de Sevron Red L a 100°C, y pH 4,0, con una proporción de baño de 1:80, y entonces la aptitud para ser teñido era de 36% (porcentaje de agotamiento de colorante). También se midió la aptitud para ser estirado en un procedimiento de hilatura, de la siguiente manera: se preparó, a -5°C, una solución de hilatura con una viscosidad de 820 poises a 0°C, disolviendo el polímero en solución acuosa al 68% de ácido nítrico a una concentración de 24,5 g/100 cm<sup>3</sup>. Esta fué extruída a través de una hilera con 100 orificios (cada orificio de 0,09 mm de diámetro) en una solución acuosa al 33% de ácido nítrico a -5°C, a una velocidad de 4,51 cm<sup>3</sup>/minuto, y el gel coagulado del tipo de hilo, así obtenido, fué enrollado alrededor del rodillo primario a una velocidad de 5 m/minuto, y después fué introducido en el baño de lavado. El gel coagulado del tipo de hilo, esencialmente libre de ácido después de pasar a través del baño de lavado, de aproximadamente 10 m de longitud, fué enrollado entonces alrededor del rodillo secundario a una velocidad de 5 m/minuto, y finalmente



fué enrollado en el rodillo de enrollamiento después de pasar a través de un baño de agua hirviente. La proporción de velocidades del rodillo de enrollamiento con relación al rodillo secundario es citada seguidamente como la proporción de estirado, y la máxima proporción de estirado, que es una indicadora de la aptitud para ser estirado, significa el punto en que comienza la rotura del hilo. La máxima proporción de estirado en el ejemplo 1 fué de 10,2. Además, se determinó la velocidad de extrusión de la solución de hilatura a través de una hilera de forma que se pudieran obtener hilos de 3 deniers, con una proporción de estirado de 7. Como comparación, se realizó la polimerización solamente en el recipiente de polimerización primario (no se utilizó el recipiente secundario), y se cambió la velocidad de las soluciones de alimentación tal como se muestra seguidamente, con el fin de mantener el mismo rendimiento de polimerización. No se cambió el tiempo de permanencia.

20	Alimentación número 1	8 cm <sup>3</sup> /minuto
	Alimentación número 2	10,9 cm <sup>3</sup> /minuto
	Alimentación número 3	10,9 cm <sup>3</sup> /minuto
	Alimentación número 4	14,5 cm <sup>3</sup> /minuto

El polímero así obtenido mostró un valor de  $\nu_{\text{esp}/C}$  de 1,42 una aptitud para ser tejido de 11%, y una proporción de estiramiento máxima de 8,3.- El rendimiento de polimerización fué de 95%.

#### EJEMPLO 2.

Se empleó el mismo método que en el ejemplo 1, excepto que se varió la concentración total de monómero

4.10.1967

343036



y polímero en el recipiente de polimerización primario. Además, se determinaron la concentración de la alimentación y la velocidad de alimentación de forma que el tiempo de permanencia, y la proporción en peso del catalizador de polimerización a monómero, permaneciesen iguales que las del Ejemplo 1.

5

Ensayo Nº	Recipiente de polimerización primario			Recipiente de polimerización primario		Observaciones	Máxima proporción de estiramiento	Aptitud para ser teñido (% de agotamiento de colorante)
	pH	Concentración total de monómero y polimerización (%)	Rendimiento de polimerización (%)	pH	Aumento del rendimiento de polimerización (%)			
1	2,5	6,2	76	1,3	5	El período de inducción es largo	8,3	25
2	2,5	7,1	80	1,3	7		9,1	30
3	2,5	8,0	81	1,3	8		9,9	33
4	2,5	9,8	82	1,3	9		10,0	33
5	2,5	15,3	85	1,3	8		10,2	36
6	2,5	17,0	86	1,3	7		9,8	33
7	2,5	20,0	88	1,3	6	Ligera adherencia del polímero a las paredes del recipiente.	9,4	30
8	2,5	25,0	89	1,3	6	Alguna adherencia del polímero a las paredes	9,2	28
9	2,5	26,5	91	1,3	5	Grave adherencia del polímero a las paredes	8,1	21

En este experimento el valor de  $\eta_{\text{esp}/C}$  del polímero fué de  $1,45 \pm 0,05$ .

4.10.1967

- 16 -

343036



### EJEMPLO 3

Con el fin de observar los efectos del pH, se emplearon los mismos métodos que en el Ejemplo 1, excepto que se cambiaron las concentraciones de las alimentaciones 3, y 4, y la temperatura de polimerización fue aumentada hasta 60°C.

5

343036

4.10.1967

- 17 -



Ensayo Nº	Recipiente de polimerización primario		Recipiente de polimerización secundario		Máxima propor- ción de estirado	Aptitud para ser teñido (% de agota- miento del colorante)
	pH	Rendimiento de polimeri- zación. (%)	pH	Aumento del rendimiento de polimeri- zación (%)		
1	2,2	65	-	-	-	-
2	2,3	80	1,3	8	9,8	30
3	2,3	80	1,1	7	9,0	22
4	2,5	87	2,5	8	8,3	11
5	2,5	87	1,6	6	9,4	33
6	2,5	87	1,3	6	10,1	34
7	2,5	87	1,1	5	9,0	22
8	2,8	90	2,8	5	7,7	8
9	2,8	90	2,2	6	9,9	25
10	2,8	90	1,4	5	11,6	30
11	2,8	90	1,0	4	6,5	14
12	3,5	83	3,5	8	6,3	13
13	3,5	83	2,0	10	10,0	29
14	3,5	83	1,3	10	9,3	20
15	3,9	82	2,3	8	9,9	31
16	3,9	82	2,1	8	9,0	25
17	4,1	16	-	-	-	-

El valor  $\eta_{\text{esp}}/C$  polímero fué de  $1,20 \pm 0,05$

EJEMPLO 4

La polimerización se llevó a cabo con diversos rendimientos de polimerización, utilizando el recipiente de polimerización primario con una capacidad de

5

**343036**



12 litros y el recipiente de polimerización secundario con una capacidad de 24 litros del ejemplo 1, y se cambió el tiempo de permanencia cambiando la velocidad de las alimentaciones.

Ensayo N°	Rendimiento de polimerización en el recipiente de polimerización primario (%)	Aumento del rendimiento de polimerización en el recipiente de polimerización secundario (%)	Máxima proporción de colorante agotado (%)	Aptitud para ser teñido (%)
1	72	14	9,6	20
2	80	12	9,8	29
3	81	11	11,3	34
4	81	6	9,2	18
5	84	9	11,1	36
6	87	8	10,5	33
7	89	8	8,4	10
8	90	4	9,5	26
9	95	3	7,6	11

5

El valor de  $\eta_{\text{esp}/c}$  del polímero era de  $1,80 \pm \pm 0,05$ .

343036

5.10.1967

- 19 -



N O T A

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

5

1.- Un método continuo de producir polímeros de acrilonitrilo, o sus copolímeros que contienen al menos 85% (en peso) de acrilonitrilo y hasta 15% (en peso) de uno o más compuestos monoetilénicamente insaturados diferentes, copolimerizables con el acrilonitrilo en un medio acuoso, cuya característica consiste en que la polimerización se lleva a cabo en presencia de hidroxinitrilosulfonato y sulfitos, manteniendo la concentración total de monómeros y polímeros en el recipiente de polimerización primario entre 7 y 25%, específicamente entre 8 y 17%, a un pH de 2,3 a 3,9; el rendimiento de polimerización se mantiene entre 80 y 90%, y la suspensión de polímero así obtenida es introducida en el recipiente de polimerización secundario, en el que se continúa la polimerización a un pH entre 1,1 y 2,3; el aumento del rendimiento de polimerización ( $\Delta \sqrt{2\%}$ ) está expresado por la fórmula siguiente en función del rendimiento de polimerización en el recipiente de reacción de polimerización primario ( $\sqrt{1\%}$ ).

10

15

20

$$\Delta \sqrt{2} = -\frac{1}{2} \sqrt{1} + 50 \pm 2$$

on que  $80 \leq \sqrt{1} \leq 90$

343036



2.- Un método continuo de producir polímeros de acrilonitrilo, o sus copolímeros.

tal y como se ha descrito en la memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

5

La presente memoria consta de 21 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

7 OCT. 1964

P.A.

*Alfonso de Elcano*  
Director General

RM

343036

5-10-1967

- 21 -