

346301

21 OCT



P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España, sus territorios y plazas de soberanía, a favor de:

A. C. S. A. - Applicazioni Chimiche S.p.A.  
entidad italiana, domiciliada en Foro Bonaparte 16, Milán, Italia, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA PARAR DE FORMA CONTROLADA LA POLIMERIZACION DEL ACRILONITRILO"

=====

Inventores: Sergio LoMonaco y Luigi Patron.

Prioridad: Solicitud de patente en Italia nº 21313 A/67 de fecha 6 octubre 1967.

**POOR  
QUALITY**

21 00



346301

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento perfeccionado para polimerizar acrilonitrilo, ya sea solo o en mezcla con otros compuestos etilénicamente no saturados, copolimerizables con él. - - - - -

5.

En particular la presente invención se refiere a un método para el paro controlado (denominado comúnmente "short-stopping") de la polimerización del acrilonitrilo, ya sea solo o en mezcla con otros compuestos etilénicamente no saturados, polimerizables con él, en el que se emplea como catalizador un sistema Redox constituido por iones clorato, clorito, hipoclorito, o mezcla de estos, activados por iones sulfoxirreductores. - - - - -

10.

Es conocido efectuar la polimerización de los compuestos vinílicos y en particular del acrilonitrilo, ya sea solo o en mezcla con otros monómeros etilénicamente no saturados, copolimerizables con él, en un medio acuoso con un pH no superior a aproximadamente 5, utilizando como catalizador un sistema Redox constituido por iones clorato, clorito, hipoclorito, o mezcla de éstos, activados por iones sulfoxirreductores. - - - - -

15.

20.

Es también conocido que, durante la polimerización de los compuestos vinílicos, las propiedades químico-físicas del

346301

21 OCT.



polímero producido, tales como la viscosidad, la solubilidad en varios solventes, etc., sufren una continua variación con la variación del peso molecular. Por ello, para poder obtener un polímero que tenga propiedades determinadas es necesario disponer de un método eficaz que permita bloquear la polimerización en el momento deseado. - - - - -

Dicho paro controlado o "short-stopping" es particularmente importante en la polimerización continua y en suspensión, por cuanto el polímero producido es mantenido generalmente, durante un tiempo variable, en contacto con los monómeros no reaccionados y con los catalizadores, antes de ser separado, lo que supone la producción de polímero en condiciones de polimerización no controladas. - - - - -

Así, por ejemplo, en la polimerización del acrilonitrilo, ya sea solo o con otros monómeros etilénicamente no saturados, copolimerizables con él, la composición y las propiedades físicas del polímero apenas sacado del recipiente de reacción e inmediatamente filtrado son notablemente distintas de las presentadas por el mismo polímero si la filtración se difiere cierto tiempo que aunque pequeño, es generalmente suficiente para que los monómeros residuales y los catalizadores reaccionen entre sí. - - - - -

Es conocido también que las substancias capaces de actuar como inhibidores de polimerización deben elegirse en relación con el tipo de sistema catalítico empleado. - - - - -

Así por ejemplo el ácido etilendiaminotetracético o sus sales que, como es conocido, son inhibidores de polimeriza-

346301

21 OCT.



5. ción óptimos en el caso de que la polimerización de los compuestos vinílicos se efectúe con un sistema catalítico constituido por iones persulfato activados por anhídrido sulfuroso o sulfitos, no tienen ningún efecto inhibitor en la polimerización de los compuestos vinílicos, y en particular del acrilonitrilo, cuando se emplean como sistema catalítico iones clorato o clorito o hipoclorito o mezcla de éstos, activados por anhídrido sulfuroso o sulfitos. - - - - -

10. A este respecto debe señalarse que el empleo del ácido etilendiaminotetracético, o de una de sus sales solubles en agua, conjuntamente con el sistema catalítico constituido por iones clorato, clorito, hipoclorito o sus mezclas activadas por anhídrido sulfuroso, permite obtener polímeros particularmente blancos y estables al calor, por lo que son especialmente adecuados para ser transformados en fibras. - - -

20. En el caso de la polimerización de compuestos vinílicos, y en particular del acrilonitrilo, con un sistema catalítico constituido por iones clorato activados por iones sulfóxirreductores, se ha propuesto inhibir la polimerización neutralizando la masa de reacción mediante la adición de una base. - - - - -

25. Sin embargo, el empleo de una base como inhibidor de polimerización, presenta los inconvenientes de no permitir la completa recuperación de los monómeros no reaccionados y de influenciar negativamente el color original y la estabilidad térmica del polímero obtenido. - - - - -

El solicitante ha hallado ahora sorprendentemente, y



210

346301

- ello constituye el objeto de la presente invención, que se puede inhibir o parar eficazmente la polimerización del acrilonitrilo, ya sea solo o en mezcla con otro monómero etilénicamente no saturado, copolimerizable con él, en la que se
5. utiliza un sistema catalítico constituido por iones clorato, **clorito** /hipoclorito o mezclas de éstos, activados por iones sulfoxi-  
rreductores, sin que se presenten dichas desventajas, añadiendo a la mezcla de reacción una sal de hidroxilamina. En efecto, se ha constatado sorprendentemente que las sales de
  10. la hidroxilamina no sólo tienen una deficiente acción inhibidora en la polimerización del acrilonitrilo, solo o en mezcla con otros compuestos etilénicamente no saturados, cuando se emplea, como sistema catalítico, iones clorato o clorito o hipoclorito o mezcla de éstos, activados por un compuesto
  15. sulfoxidizable, sino que permiten además recuperar integralmente por destilación los monómeros no reaccionados. - - - -

Además las características fisicoquímicas del poli-acrilonitrilo así obtenido, y en particular el color y la estabilidad al calor, son tales que permiten un útil empleo del

20. mismo en la preparación de fibras sintéticas. - - - - -

Sorprendentemente, además, se ha hallado que el polímero obtenido según el procedimiento objeto de la presente invención, al tiempo que presenta propiedades absolutamente iguales a las del mismo polímero obtenido por filtración directa e inmediata después de la polimerización, da origen a

25. fibras superiores en alto grado, por lo que se refiere al color y a la estabilidad al calor, por cuanto la hilatura se realiza de modo tal que en sus tres estadios, esto es

346301 21 00



coagulación y estiraje seguido de estabilización térmica, no hay ningún tratamiento con sustancias de carácter básico, como algunos productos de acabado de naturaleza iónica.-

5. La sal de hidroxilamina puede elegirse entre una amplia gama de compuestos, por ejemplo clorhidrato, sulfato, fosfato, oxalato, acetato, etc. - - - - -

En la práctica, sin embargo, se obtienen resultados particularmente favorables utilizando clorhidrato de hidroxilamina o sulfato de hidroxilamina. - - - - -

10. La cantidad de dicha sal a emplear en el procedimiento objeto de la presente invención depende de la cantidad de clorato o clorito o hipoclorito empleado en la polimerización. - - - - -

15. Los mejores resultados se obtienen cuando la relación molar sal de hidroxilamina/clorato o clorito o hipoclorito está comprendida entre 0,5:1 y 10:1 y preferentemente entre 1:1 y 5:1. - - - - -

20. Naturalmente pueden también emplearse cantidades superiores de sales de hidroxilamina pero ello no supone una ventaja adicional para el procedimiento sino sólo un consumo más alto del producto y por lo tanto un incremento del coste del procedimiento. - - - - -

25. Para poner en práctica el procedimiento de la presente invención puede emplearse cualquier compuesto soluble en agua que libere iones clorato o clorito o hipoclorito. Tales compuestos son bien conocidos y comprenden: ácido clórico o

346301

21 OCT



cloroso o hipocloroso, las correspondientes sales de metales alcalinos, alcalinotérreos y de metales pesados solubles en agua, así como las correspondientes sales de amonio. - - - -

5. Entre dichas sales, por razones económicas, se prefieren las sales de sodio o de potasio. - - - - -

10. Por compuestos sulfoxidables se entienden los compuestos que contienen oxígeno y azufre, en los que la valencia del azufre no es superior a 4. Los compuestos de este tipo y que pueden emplearse en el presente procedimiento comprenden anhídrido sulfuroso y bisulfitos, metabisulfitos, tio sulfatos de metales alcalinos, alcalinotérreos o de amonio. -

15. Según la presente invención, las sales de hidroxilamina se emplean para parar o inhibir la polimerización del acrilonitrilo, solo o en mezcla con hasta el 15% de otros monómeros etilénicamente no saturados, copolimerizables con él.

Con la expresión monómeros etilénicamente no saturados copolimerizables con el acrilonitrilo se quieren designar los compuestos que contienen el grupo C=C. - - - - -

20. Entre éstos se pueden citar: etileno, estírol, mono- y dimetil-, etil-, cloro-, amino-, nitroestírol, compuestos acrílicos en general, como ácido acrílico, ácido metacrílico, alquil-, aril- y aralquilésteres del ácido acrílico o metacrílico, las correspondientes amidas y los mono-N-alquilderivados de éstas, metacrilonitrilo, etc., cetonas no saturadas  
25. como metilvinilcetona, compuestos vinílicos como cloruro de vinilo, acetato de vinilo, vinilcloroacetato, vinilbutirato,

346301

21 OCT



vinilestearato, etc., ácido alilsulfónico y otros compuestos  
 vinílicos sulfonados y las correspondientes sales, ácido ita-  
 cónico, ácido cinámico, ácido cinámico sulfonado, ácido car-  
 boxivinilftálico, etc., y además ácido p-metilacrilamidoben-  
 5. censulfónico, p-metilalileterbencensulfónico y similares y  
 las sales correspondientes. - - - - -

Según la presente invención, la sal de hidroxilamina se  
 añade en el momento en que se quiere hacer cesar la polimeri-  
 zación, esto es cuando las propiedades del polímero formado  
 10. son las deseadas. Así, en el caso de un proceso de polimeri-  
 zación discontinuo, las sales de la hidroxilamina pueden aña-  
 dirse directamente en el recipiente de polimerización o en  
 un recipiente sucesivo al que se transfiera la mezcla de reac-  
 ción. En el caso de un proceso de polimerización continuo di-  
 15. cho agente de paro controlado puede añadirse en cualquier  
 punto después del reactor de polimerización, por ejemplo en  
 el tubo rebosadero, en el depósito o en cualquier otro reci-  
 piente al que se transfiera la mezcla de polimerización. - -

Es también conveniente añadir el agente de paro contro-  
 20. lado apenas la mezcla de reacción se saca del recipiente de  
 polimerización; al objeto de asegurar el completo paro de la  
 polimerización en el tiempo deseado. - - - - -

Los agentes de paro pueden añadirse tal cuales, por  
 cuanto son solubles en las mezclas acuosas de reacción, o  
 25. mejor en solución acuosa relativamente concentrada. - - - -

Los polímeros y copolímeros del acrilonitrilo obteni-  
 dos según el procedimiento objeto de la presente invención

346301

210



son muy blancos, muy estables al calor y además presentan una alta teñibilidad básica, que permanece constante por sucesivo tratamiento con ácidos o por hidrólisis o en su transformación en fibras. - - - - -

- 5. Las fibras obtenidas mediante hilatura en húmedo o en seco partiendo de soluciones de dichos polímeros, en cualquier solvente bien conocido de los polímeros acrílicos, tal como N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilformamida, carbonato de etileno, dimetilsulfóxido, etc., tienen una alta teñibilidad básica que permanecerá invariada después de cualquier tratamiento con ácidos. - - - - -

- 15. Para valorar la teñibilidad de los polímeros o copolímeros obtenidos según la presente invención, así como de las fibras obtenidas a partir de dichos polímeros o copolímeros, se efectúa un teñido a 100°C durante 2 horas con una solución que contiene aproximadamente 7 g/litro del colorante comercial C.I. Azul Básico 22 (pureza aproximada 16%) y se mide por vía espectrofotométrica, la cantidad de colorante fijado. La cantidad se expresa en porcentaje en peso respecto al polímero o fibra. - - - - -

- 25. El color del polímero se mide mediante el espectrofotómetro integrador General Electric, según el sistema C.I.E. de representación y medida del color. Según este sistema el color se expresa en términos de índice de pureza (IP) y de brillo (B) referidos a la iluminación normal, esto es, la de una fuente de emisión correspondiente a un cuerpo negro calentado a 6.200°K. - - - - -

346301

21



La estabilidad térmica, o mejor aún la sensibilidad térmica, es dada por la variación del índice de pureza ( $\Delta IP$ ) y por la variación del brillo ( $\Delta B$ ) del polímero y de la fibra después del calentamiento en una estufa con ventilación forzada durante, respectivamente, 3 horas a 145°C y 25 minutos a 145°C. - - - - -

La viscosidad intrínseca ( $\eta$ ), expresada en dl/g, se determina en dimetilformamida a 25°C mediante el viscosímetro Ostwald-Fenscher. - - - - -

Los siguientes ejemplos se proporcionan con objeto de ilustrar mejor el concepto inventivo de la presente invención. - - - - -

EJEMPLO 1

En un reactor de polimerización de una capacidad de 3,76 litros, provisto de un tubo rebosadero y de un agitador y mantenido a la temperatura de 50°C mediante un baño termostático, se alimentan de forma continua y bajo agitación:

- 10,04 g/min de una mezcla constituida por 91,5% en peso de acrilonitrilo y 8,5% en peso de acrilato de metilo,
- 50,2 g/min de una solución acuosa que contiene 0,0355% en peso de clorato sódico, 0,703% en peso de bicarbonato sódico para tamponar el pH de la masa de reacción a aproximadamente 3 y 0,004% en peso de la sal

346301



bisódica del ácido etilendiaminotetracético, y

- 0,321 g/min de anhídrido sulfuroso, dosificados con un flujómetro de gas. - - - - -

5. Del tubo rebosadero se descarga, de manera continua, la masa de reacción. - - - - -

Una parte de tal masa de reacción se filtra inmediatamente y el polímero obtenido (polímero A), después de haber sido lavado con agua desionizada a 50°C y secado a continuación a 80°C en una estufa con ventilación forzada, presenta las características indicadas en la tabla I siguiente. - - -

La conversión de polimerización es del 67%. - - - - -

15. Otra parte de la masa de polimerización se descarga del tubo rebosadero en un recipiente provisto de agitador, en el que se alimenta, bajo agitación, 0,3 g/min de una solución acuosa al 10% de sulfato de hidroxilamina y en el que la masa de polimerización permanece durante aproximadamente 1 hora a 50°C. La masa de polimerización así tratada se filtra y el polímero (polímero B) se lava con agua desionizada a 50°C y se seca a continuación a 80°C en una estufa de ventilación forzada. - - - - -

20. La conversión de polimerización es del 67% y el polímero obtenido (B) tiene las características indicadas en la tabla I siguiente. - - - - -

25. De las aguas de filtración se recuperan integralmente, por destilación, los monómeros no reaccionados. - - - - -



346301

21

La cantidad de monómeros recuperados es del 33% y corresponde exactamente a los monómeros no reaccionados calculados basándose en la conversión de polimerización. - - - -

Los polímeros A y B así obtenidos se hilan en las siguientes condiciones: - - - - -

10. 1000 g de cada uno de los polímeros A y B se introducen bajo agitación, en un depósito que contiene 300 g de dimetilacetamida con un contenido de ácido acético del 2% y mantenido a la temperatura de 5°C, en el cual depósito se ha introducido previamente, como estabilizante del color, 1 g de ácido oxálico y 2 g de un alquilarilfosfito (por ejemplo Polygard). - - - - -

15. La suspensión así obtenida, después de una cuidadosa homogeneización y de una parcial desaireación, se introduce mediante una bomba de engranajes tipo Zenith en un intercambiador de calor laminar en el que se solubiliza el polímero a la temperatura de 35°C. - - - - -

20. A continuación la solución se enfría a 50°C, se filtra, se desairea y se recoge en un depósito mantenido a 50°C. Mediante una bomba de engranajes tipo Zenith, la solución, previa otra filtración y calentamiento a 90°C, se envía a una hilera que tiene 5000 orificios, cada uno de un diámetro de 0,075 mm. Los filamentos que salen de la hilera se coagulan en un baño de coagulación que contiene una mezcla constituida por 55% de agua y por 45% de dimetilacetamida con un contenido de ácido acético del 2% y mantenido a la temperatura de 45°C. - - - - -



346301 21 OG

- Los filamentos, que salen del baño de coagulación con una velocidad de 6 m/min y que contienen el 30-35% de dimetilacetamida y el 40-45% de agua, se estiran al 55% en agua hirviente y simultáneamente se lavan. La mecha así obtenida,
5. que contiene menos del 1% de solvente, se hace pasar por un baño de acabado que contiene 0,7% de una sustancia no iónica que tiene poder lubricante, como por ejemplo el G 1556 de la Atlas y 0,3% de una sustancia no iónica que tiene poder antiestático, como el Cirrasol GM de la Imperial Chemical Industry. La mecha se seca entonces, con contracción impedida, a 130°C durante un tiempo de contacto de 30 segundos sobre rodillos calentados mediante vapor, luego se abre mecánicamente previo tratamiento con vapor para hacerla más plástica. Finalmente, la mecha se recoge en un depósito perforado que se dispone en un autoclave para un tratamiento con contracción libre con vapor a 1,7 ate (130°C) previa evacuación del autoclave, introducción de hidrógeno y nueva evacuación para evitar la presencia de aire; el ciclo vacío-vapor puede repetirse varias veces. La mecha sufre así una
  - 10.
  - 15.
  20. contracción del 23%. - - - - -

La mecha se reabre a continuación mecánicamente en las mismas condiciones que antes y luego se corta en mechones de una longitud de 110 mm. - - - - -

25. Las características de los dos tipos de fibras obtenidas respectivamente con el polímero A y con el polímero B se indican en la tabla I siguiente. - - - - -

346301 21 08



TABLA I

<u>PROPIEDADES DEL POLIMERO</u>		<u>POLIMERO A</u>	<u>POLIMERO B</u>
	- Metilacrilato copolimerizado en %	7,7	7,7
	- Viscosidad intrínseca ( $\eta$ ) en g/dl	1,46	1,45
5.	- Teñibilidad básica	11,05	11,07
	- Color original $\left\{ \begin{array}{l} \text{IP} \\ \text{B} \end{array} \right.$	99,4 96,9	99,4 97,0
	- Sensibilidad térmica $\left\{ \begin{array}{l} \Delta \text{IP} \\ \Delta \text{B} \end{array} \right.$	7,1 6,2	7,1 6,1
 <u>PROPIEDADES DE LAS FIBRAS</u>			
10.	- Título en den	2,9	3,0
	- Tenacidad en g/den	2,60	2,65
	- Alargamiento a la ruptura en %	39	40
	- Módulo elástico en g/den	45	45
	- Carga de debilitación en g/den	0,95	1,00
15.	- Tenacidad al nudo en % respecto a la tenacidad normal	95	96
	- Trabajo de ruptura	0,60	0,62
	- Color original $\left\{ \begin{array}{l} \text{IP} \\ \text{B} \end{array} \right.$	96,6 85,5	97,5 86,5
	- Sensibilidad térmica $\left\{ \begin{array}{l} \Delta \text{IP} \\ \Delta \text{B} \end{array} \right.$	2,8 5,0	2,3 4,8
20.	- Teñibilidad básica	11,1	11,1

Se obtienen propiedades de las fibras completamente análogas si la hilatura se efectúa empleando dimetilformamida como solvente de hilatura. - - - - -

346301

21 00



En este caso la solución de hilatura tiene una concentración de polímero del 23,3 y el baño de coagulación, mantenido a 45°C tiene una composición del 40% de dimetilformamida y del 60% de agua, mientras que las otras condiciones de hilatura son absolutamente análogas a las indicadas anteriormente. - - - - -

EJEMPLO 2 (De confrontación)

Se repite el ejemplo 1 operando, sin embargo, sin adición de sulfato de hidroxilamina. - - - - -

10. Las propiedades del polímero así como la conversión de polimerización a la salida del reactor de polimerización son iguales a las indicadas en la Tabla I para el polímero A, mientras que las propiedades del polímero y la conversión de polimerización a la salida del recipiente y después de filtración, lavado y secado, son las siguientes: - - - - -

	- Conversión	82%
	- Viscosidad intrínseca	1,22 dl/g
	- Metilacrilato copolimerizado en %	3,2
	- Teñibilidad básica	12,9%
20.	- Color original	( IP 98,6 B 94,5
	- Sensibilidad al calor	(ΔIP 11,5 ΔB 10,2

EJEMPLO 3

Operando según el ejemplo 1, se alimentan de forma continua: - - - - -

346301

21 00



- 8,03 g/min de una mezcla de monómeros constituida por 92,5% de acrilonitrilo y 7,5% de metacrilato de metilo,
- 40,2 g/min de una solución acuosa que contiene 0,0578% en peso de clorato sódico, 0,45% en peso de  $\text{NaHCO}_3$ ,
- 5. 0,004% de la sal bisódica del ácido etilendiaminotetracético, y
- 0,139 g/min de  $\text{SO}_2$ .

De un tubo rebosadero se descarga la masa de reacción así obtenida. - - - - -

- 10. Una parte de tal masa de polimerización que sale del tubo rebosadero se filtra directamente, y el polímero así obtenido (polímero C) se lava con agua desionizada a 50°C y se seca a 100°C en una estufa con ventilación forzada. La conversión de polimerización es del 73% y las propiedades del
- 15. polímero se indican en la tabla II siguiente. - - - - -

- La otra parte de la masa de polimerización que sale del tubo rebosadero se descarga en un recipiente mantenido a 50°C en el que se alimenta, bajo agitación, 1 g/min de una solución acuosa al 10% de clorhidrato de hidroxilamina. En tal
- 20. recipiente la masa de polimerización permanece durante aproximadamente una hora. - - - - -

- La masa de polimerización que sale del recipiente se filtra y el polímero (polímero D) así obtenido se lava con agua desionizada a 50°C y se seca a 100°C en una estufa de ventilación forzada. La conversión de polimerización es también
- 25. del 73%. Las propiedades del polímero están indicadas en la

346301

210



Tabla II siguiente. - - - - -

Los polímeros C y D se hilan según las modalidades indicadas en el ejemplo 1. Las fibras obtenidas respectivamente de los dos polímeros presentan las propiedades indicadas en la tabla II siguiente. - - - - -

TABLA II

	<u>PROPIEDADES DEL POLIMERO</u>	<u>POLIMERO C</u>	<u>POLIMERO D</u>
	- Metilmetacrilato copolimerizado en %	7,5	7,5
	- Viscosidad intrínseca en dl/g	1,36	1,35
10.	- Tenibilidad básica	12,2	12,1
	- Color original { IP	99,4	99,5
	{ B	96,9	97,0
	- Sensibilidad térmica { ΔIP	5,7	5,6
	{ ΔB	6,1	6,1
 <u>PROPIEDADES DE LAS FIBRAS</u>			
	- Título en den	3,0	3,1
15.	- Tenacidad en g/den	2,55	2,60
	- Alargamiento a la ruptura en %	41	40
	- Módulo elástico	44	43
	- Carga de debilitación en g/den	1,00	1,00
20.	- Tenacidad al nudo en % respecto a la tenacidad normal	96	97
	- Trabajo de ruptura	0,63	0,61
	- Tenibilidad básica	12,05	12,15
	- Color original { IP	96,7	97,6
	{ B	85	86,5
	- Sensibilidad térmica { ΔIP	2,9	2,4
	{ ΔB	5,1	4,8

34630 f<sup>21</sup> OCT



EJEMPLO 4

En un reactor de una capacidad de 3 l, precargado con dos litros de una solución acuosa de  $H_2SO_4$  que tiene un pH de 2,5, se alimentan en 2 horas:

- 5.           - 0,6 g de clorato sódico en solución acuosa al 2%,
- 3,4 g de  $SO_2$  en solución acuosa al 2%,
- 4,5 g de bicarbonato sódico en solución acuosa al 4%,
- 0,04 g de sal bisódica del ácido etilendiaminotetra  
              cético en solución acuosa al 2%, y
- 10.          - 200 g de una mezcla que contiene 92% de acrilonitrilo  
              y 8% de acetato de vinilo.

Al final de la alimentación se añaden 1 g de acetato de hidroxilamina. Se extrae entonces una muestra de tal masa de polimerización inmediatamente antes de la adición de la sal de hidroxilamina y otra muestra 60 minutos después de la adición de la sal de hidroxilamina. A partir de tales muestras se separa el polímero por filtración, y el polímero se lava y se seca. - - - - -

En la tabla siguiente se indican las propiedades de los polímeros obtenidos respectivamente antes de la adición de la sal de la hidroxilamina y 60 minutos después de la adición de la sal de hidroxilamina.



210

# 346301

TABLA III

PROPIEDADES DEL POLÍMERO		Antes de la adición de la sal de hidroxilamina.	60 minutos después de la adición de la sal de hidroxilamina.	
5.	- Conversión	78%	78%	
	- Acetato de vinilo copolimerizado en %	6,9	6,9	
	- Viscosidad intrínseca	1,48	1,48	
	- Teñibilidad básica	11,47	11,45	
10.	- Color original	( IP	99,6	99,5
		( B	96,2	96,3
	- Sensibilidad al calor	( Δ IP	7,1	7,2
		( Δ B	6,8	6,8

En el caso de que no se añada la sal de hidroxilamina, la conversión de polimerización después de 60 minutos del final de la alimentación de las sustancias reaccionantes asciende a 35,6. mientras que la viscosidad del polímero desciende a 1,15 dl/g y al mismo tiempo disminuyen las características de color o de estabilidad al calor. Los dos polímeros, respectivamente el obtenido por filtración directa a la salida del reactor de polimerización y el obtenido después del tratamiento de la masa de polimerización con sal de hidroxilamina, se transforman en fibras siguiendo el mismo proceso que en el ejemplo 1, excepto que la estabilización dimensional en autoclave se realiza a 2,5 ate en vez de a 1,7. - - - - -

Se ha hallado que las fibras obtenidas del polímero después del tratamiento con sal de hidroxilamina, son sensiblemente más blancas y más estables al calor. - - - - -

346301

21 OCT



H O R A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

REIVINDICACIONES

- 5. 1.- Procedimiento para parar de forma controlada la polimerización del acrilonitrilo, ya sea solo o en mezcla con hasta el 15% de otros monómeros etilénicamente no saturados, copolimerizables con él, caracterizado porque conduciéndose la polimerización a un pH no mayor de aproximadamente 5 y en presencia de un sistema catalítico constituido por iones clorato, clorito, hipoclorito o mezcla de éstos, activados por iones sulfoxirreductores, se añade a la masa de polimerización una sal de hidroxilamina - - - - -
- 10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como sal de hidroxilamina se utiliza clorhidrato de hidroxilamina. - - - - -
- 15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como sal de hidroxilamina se utiliza sulfato de hidroxilamina. - - - - -
- 20. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación molar sal de hidroxilamina/clorato o clorito o hipoclorito está comprendida entre 0,5:1 y 10:1. - - - - -
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracte-

346301

21 OCT.



rizado porque la relación molar sal de hidroxilamina/clorato o clorito o hipoclorito está comprendida entre 1:1 y 5:1. - -

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la sal de hidroxilamina se añade en solución acuosa. - - - - -

7.- "PROCEDIMIENTO PARA PAVAR DE FORMA CONTROLADA LA POLIMERIZACION DEL ACRILONITRILLO". - - - - -

10. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintiuna hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 21 OCT. 1967

P. A. M. CURELL SJÑOL