

3 1 1 3
PATENTE DE INVENCIÓN
=====

TS 0059.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION C.
Q. N. <u>C 08</u>
SUBCLASE <u>F</u>



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UN POLIMERO BLANCO DE PESO MOLECULAR PERFECTAMENTE ESTABLE Y UNIFORME.

=====

Solicitante: C T A - COMPAGNIE INDUSTRIELLE DE TEXTILES ARTIFICIELS ET SYNTHETIQUES, entidad francesa, residente en: 5, Avenue Percier, 75 - Paris 8^e, Francia.

=====

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de polimerización de acrilonitrilo solo o en mezcla con otros compuestos etilénicos copolimerizables y particularmente a

5. un procedimiento que permite obtener un políme-



ro muy blanco, de peso molecular regular y estable, insensible a las fluctuaciones de caudal de los reactivos clásicos que regulan la viscosidad específica.

5. Ya es conocido hilar los polímeros a base de acrilonitrilo a partir de sus soluciones en disolventes orgánicos o minerales. Se sabe que la hilabilidad de estas soluciones así como las propiedades de las fibras obtenidas son tanto mejores
10. cuanto que el peso molecular del polímero de partida es más regular. Además, las fibras obtenidas tienen tendencia a ser un poco amarillentas y a amarillear por el calor lo que resulta molesto durante los tratamientos ulteriores que las fibras
15. son llamadas a sufrir ya sea durante su fabricación, o bien bajo forma de artículos textiles.

Es conocido polimerizar el acrilonitrilo en medio ácido en presencia de un clorato y de un reductor sulfoxi.

20. Igualmente es conocido obtener un poliacrilonitrilo de peso molecular uniforme por polimerización en continuo en medio acuoso en presencia de un persulfato o de un clorato y de un reductor sulfoxi trabajando a un pH ácido mantenido
25. sensiblemente constante.

30. Ahora se ha encontrado y esto es lo que constituye el objeto de la presente invención, en cuya realización ha trabajado M. Gilbert SCHORSCH un procedimiento de obtención de un polímero blanco, de buena estabilidad frente al calor y de pe-



- so molecular perfectamente estable y uniforme, que contiene una cantidad preponderante de unidades acrilonitrilo por polimerización de acrilonitrilo sólo o en mezcla con al menos un compuesto etilénico copolimerizable, en medio acuoso,
5. a un pH comprendido entre 1,8 y 2,7, a una temperatura comprendida entre 30 y 70°C y en presencia a la vez de un clorato alcalino o alcalinotérreo, de anhídrido sulfuroso o de un compuesto susceptible de dar origen al anhídrido sulfuroso en el medio de polimerización y de un hipofosfito alcalino o alcalinotérreo.
- 10.

- La cantidad de anhídrido sulfuroso introducida o formada in situ debe, preferentemente, estar comprendida entre 0,25 y 1,5% en peso, con respecto a los monómeros. Cantidades mas importantes de anhídrido sulfuroso pueden ser igualmente utilizadas, pero provocan un descenso importante del grado de transformación de los monómeros en polímero, de tal forma que el procedimiento pierde su rentabilidad.
- 15.
- 20.

- El anhídrido sulfuroso puede ser introducido tal cual en el medio de polimerización, o bien formado in situ por ejemplo a partir de un sulfito, bisulfito o metabisulfito alcalino o alcalinotérreo.
- 25.

- La cantidad de hipofosfito utilizada debe estar, preferentemente, comprendida entre 0,4 y 1,5% en peso con respecto a los monómeros, aunque sean igualmente utilizables sin ningún inconveniente, cantidades mas importantes que pue-
- 30.



den oscilar por ejemplo hasta el 5%.

5. El pH del medio de polimerización debe ser elegido entre 1,8 y 2,7 según las concentraciones de los diferentes constituyentes del par óxido-reductor ternario. Resulta particularmente interesante hacer resaltar que cuando se introduce en el medio de polimerización a la vez un clorato, anhídrido sulfuroso y un hipofosfito, el pH de este medio se encuentra regulado automáticamente en la zona preferente anteriormente citada. Por el contrario, cuando se introduce en el medio de polimerización a la vez un clorato, un hipofosfito y un bisulfito u otra sal susceptible de dar origen al anhídrido sulfuroso, es necesario añadir un ácido fuerte tal como el ácido clorhídrico o el ácido sulfúrico para ajustar el pH.
- 10.
- 15.

20. La cantidad de clorato utilizable en el procedimiento según la invención puede variar entre amplios límites, por ejemplo entre 0,1 y 2% en peso, con respecto a los monómeros. Sin embargo, resulta generalmente ventajoso que esta proporción esté comprendida entre 0,25 y 0,8% en peso.

25. El procedimiento según la presente invención resulta particularmente conveniente para la obtención de polímeros que contienen al menos 80% en peso de unidades acrilonitrilo y 0 a 20% de unidades de al menos un compuesto etilénico copolimerizable con el acrilonitrilo. Como com-
- 30.



5. puesto etilénico copolimerizable con el acrilonitrilo utilizable según la presente invención, se pueden citar los ácidos, ésteres o amidas acrílicas y metacrílicas, compuestos ácidos, ácidos vinylsulfónico, estirenosulfónico, alil o metalilsulfónico, vinyl-, alil, o metalil-oxiarenosulfónico y sus sales, etc.

10. Generalmente es preferible efectuar el procedimiento de polimerización según la invención en continuo, a la vez por cuestiones de regularidad y por razones económicas. Sin embargo, en ciertos casos, el procedimiento según la invención puede ser efectuado igualmente en discontinuo.

15. Generalmente se prefiere trabajar en ausencia de oxígeno, es decir ya sea en atmósfera inerte, nitrógeno o gas carbónico por ejemplo, o bien en un reactor lleno, que no contiene por consiguiente aire.

20. Se pueden añadir diversos agentes modificadores tales como productos que favorecen la puesta en marcha de la polimerización o agentes de transferencia de cadena. Sin embargo, tales productos no son indispensables en el procedimiento según la invención.

25. Tal es así que se prefiere generalmente polimerizar en presencia de algunas partes por millón de hierro bajo forma de una sal, sulfato ferroso, por ejemplo, cuando se utiliza el par clorato-bisulfito como catalizador, mientras que dicha adición de hierro no es útil

30.



en el procedimiento según la invención.

- El procedimiento según la presente invención permite regularizar fuertemente las condiciones de polimerización y por ello el peso molecular del polímero formado. En efecto, si se
5. traza para un medio de polimerización dado (naturaleza y cantidad de los diferentes monómeros, duración de la estancia, temperatura) y una instalación dada, la curva que representa las variaciones
10. de la viscosidad específica del polímero obtenido según la invención (medida en una solución al 0,2% en la dimetilformamida) en función de la cantidad de anhídrido sulfuroso utilizada, se comprueba que esta curva pasa, para proporciones constantes en
15. cloro e hipofosfito, por un mínimo y después por un máximo antes de descender de nuevo (figura 1).

- Es particularmente ventajoso utilizar cantidades de anhídrido sulfuroso próximas a este mínimo, ya que en este punto, las variaciones accidentales y relativamente importantes en las alimentaciones de este anhídrido o en las alimentaciones de productos susceptibles de darle origen, no dan
20. lugar prácticamente a variaciones en la viscosidad específica de los polímeros obtenidos, y por ende probablemente en su peso molecular.
- 25.

- Este fenómeno puede ser particularmente interesante en un procedimiento industrial en el que, por razones de simplicidad de conducta y de rentabilidad, conviene reciclar directamente los
30. monómeros no transformados sin hacerles experimen-



- tar purificación, y por ende sin eliminar las trazas de anhídrido sulfuroso que pueden contener. Durante la puesta en marcha, el reciclado directo de los monómeros conduce, en ausencia de hipofosfito, a fluctuaciones no despreciables de la proporción del anhídrido sulfuroso de los monómeros no transformados y del grado de transformación global de la reacción. Estas fluctuaciones, al perturbar la cantidad global de anhídrido sulfuroso en el medio de polimerización, dan lugar a variaciones del peso molecular del polímero perjudiciales para la buena marcha posterior de la hilatura de dicho polímero y a las características de las fibras obtenidas. El reciclado directo de los monómeros no transformados necesita una vigilancia estrecha de la cantidad global de anhídrido sulfuroso (medir el caudal de los monómeros reciclados y medir la proporción de estos monómeros en anhídrido sulfuroso).
- El procedimiento según la invención por una parte es mucho menos sensible a las variaciones accidentales en las alimentaciones en anhídrido sulfuroso o en productos susceptibles de darle origen y por otra, conduce a una proporción en anhídrido sulfuroso de los monómeros no transformados mucho mas reducida que los procedimientos sin hipofosfito cuando se trabaja cerca del mínimo de la curva que representa la viscosidad específica del polímero obtenido en función de la cantidad de anhídrido sulfuroso utilizado.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



- Por esta misma razón de regularidad, podría ser igualmente ventajoso utilizar cantidades de anhídrido sulfuroso, próximas al máximo de la curva o incluso más allá, donde la pendiente de esta curva es reducida, pero entónces una fuerte proporción en anhídrido sulfuroso disminuye fuertemente el grado de transformación de la reacción y por ende la rentabilidad del procedimiento.
- 5.
10. La diferencia de viscosidad específica entre el máximo y el mínimo de la curva traduce de cualquier forma la intensidad de los fenómenos de oxido-reducción que aparecen en el procedimiento según la invención. El hipofosfito añadido al sistema catalítico clorato-anhídrido sulfuroso
15. puede ser considerado como que cumple, en las reacciones óxido-reductoras que inician la polimerización, una misión análoga a la cumplida por los tampones en las reacciones acidimétricas.
20. Para unas condiciones de polimerización dadas (naturaleza y cantidad de los diferentes monómeros, temperatura, tiempo de estancia, volumen del reactor) la forma de la curva viscosidad específica del polímero en función de la proporción anhídrido sulfuroso/monómeros, para una proporción de hipofosfito/monómeros constante, varía
25. con la proporción clorato/monómeros. En efecto, para valores de la proporción clorato/monómeros elevados, esta curva no presenta ya mínimo. Sin embargo, la pendiente de esta curva es mas redu-
- 30.



5. cida que en un procedimiento de polimerización sin hipofosfito, de tal forma que la acción reguladora de este último, aunque menos importante, es todavía eficaz. Evidentemente, estas fuertes proporciones en clorato, para las cuales la forma de la curva es modificada, varían con la naturaleza y las proporciones relativas de los diferentes monómeros a polimerizar así como su concentración en el medio de polimerización.

10. En las regiones donde la curva viscosidad, función de la proporción anhídrido sulfuroso/monómeros, forma un mínimo, la posición de este mínimo puede variar con la proporción clorato/monómeros para un grado de hipofosfito/monómeros constante. Cuando la proporción clorato/monómeros aumenta, el valor de la viscosidad específica al menos decrece y el valor de la proporción anhídrido sulfuroso/monómeros, correspondiente a este mínimo, aumenta igualmente.

15. Además, la posición de este mínimo depende/igualmente de las condiciones de polimerización, a saber: naturaleza y cantidad de los diferentes monómeros, temperatura y tiempo de estancia, y condiciones de agitación del reactor.

20. El procedimiento según la invención aporta por consiguiente un progreso técnico importante, ya que permite obtener no solo un polímero de viscosidad específica predeterminada, sino sobre todo trabajar en condiciones particularmente es-

25.
30.



- tables donde las fluctuaciones accidentales en las alimentaciones, fluctuaciones inevitables en marcha industrial, no presentan prácticamente repercusiones sobre la viscosidad específica del polímero obtenido. Este progreso técnico es tanto mas sorprendente que cuando se opera presencia de un sistema clorato-hipofosfito sin anhídrido sulfuroso, en que no se produce ninguna polimerización.
- 5.
10. Además, el procedimiento según la invención permite obtener un polímero mas blanco que un procedimiento sin hipofosfito. El polímero es tanto mas blanco cuanto que la proporción anhídrido sulfuroso/monómeros aumenta, pero el aumento de esta proporción disminuye el grado de transformación que puede ser aumentado por un aumento de la proporción clorato/monómeros. Este último aumento tiende a disminuir un poco la blancura del polímero, por lo que conviene regular los diversos factores lo menor posible según el resultado deseado. Además, los polímeros obtenidos según la invención amarillean sólomente un poco durante los tratamientos térmicos ulteriores que están llamados a experimentar, ya sea tanto como polímero o bien bajo forma de filamentos obtenidos a partir de estos polímeros, así como artículos textiles que contienen dichos filamentos.
- 15.
- 20.
- 25.

30. Los ejemplos siguientes en los que las partes y porcentajes están expresados en peso, son dados a título indicativo pero no limitativo para



ilustrar la invención. En estos ejemplos, el grado de amarillo se mide de la siguiente forma:

5. Por medio de un analizador fotométrico tal como el aparato comercializado por Zeiss bajo la marca Elrepho, se refieren los factores de reflexión difusa de la muestra a analizar a los factores de reflexión difusa de una pastilla de óxido de magnesio sucesivamente para tres filtros: ámbar, verde y azul. Se obtienen los porcentajes de reflectancia R_a , R_v y R_b que corresponden respectivamente a los filtros ámbar, verde y azul. El grado de amarillo, expresado en tanto por ciento, es entonces calculado según la fórmula:

15.
$$\frac{R_a - R_b}{R_v} \times 100.$$

EJEMPLO 1

20. Se utiliza un polimerizador de 6 litros de acero inoxidable en el que se introducen continuo, a razón de 4 litros/hora, 200 partes de acrilonitrilo, 0,58 partes de clorato de potasio, 1,2 partes de bisulfito de sodio (proporción bisulfito/monómeros: 0,6%), 1,6 partes de hipofosfito de sodio puro introducido bajo forma cristalizada con un mol de agua, agua desmineralizada en Q S para 1.000 partes y ácido sulfúrico para llevar el pH a 2,4. Se conduce la polimerización bajo agitación constante, estando el medio de polimerización a una temperatura de 60°C.

30. Retirando por desbordamiento y en continuo la suspensión de polímero formado, se ob-



tiene, después del periodo de tiempo de puesta en marcha, un homopolímero de viscosidad específica 0,312 medida a 2 g/l en la dimetilformamida a 20°C y un grado de amarillo de 0,8%.

5. Este ensayo se repite haciendo variar la cantidad de bisulfito utilizado, La viscosidad específica de los polímeros obtenidos se representa por la curva A, figura 2.

10. A título comparativo, unos ensayos análogos efectuados sin hipofosfito y haciendo variar la cantidad de bisulfito, permaneciendo por otra parte todas las demás condiciones iguales, conducen a los resultados representados por la curva A'.

15. El estudio de estas curvas muestra que en el procedimiento según la invención (curva A) una variación de la proporción bisulfito/monómeros de 0,6 a 1,3% de lugar solamente a una variación de viscosidad específica de 0,290 a 0,310 aproximadamente, mientras que en el ensayo testigo la variación de viscosidad específica es considerablemente mas importante.(0,340 a 0,600).
- 20.

EJEMPLO 2

25. En un polimerizador de 6 litros de acero inoxidable, se introducen en continuo, a razón de 4 l/h, 188,9 partes de acrilonitrilo, 11,1 partes de metacrilato de metilo, 0,66 partes de clorato de potasio, 1,6 partes de hipofosfito puro introducido bajo forma de NaH_2PO_2 , H_2O , 1,2 partes de bisulfito de sodio (proporción bisulfito/monómeros: 0,6%), agua desmineralizada en Q S para
- 30.



1.000 partes de ácido sulfúrico para llevar el pH a 2,4. Se conduce la polimerización bajo agitación constante, siendo mantenida la temperatura del medio a 60°C.

5. Retirando por desbordamiento y en continuo la suspensión de polímero formado, se obtiene después del periodo de tiempo de puesta en marcha y con un grado de transformación del 75%, un copolímero de viscosidad específica 0,390 medida como en el ejemplo 1.

10. Este ensayo se repite haciendo variar la cantidad de bisulfito utilizada. Los resultados obtenidos son indicados en el cuadro I y la viscosidad específica del polímero obtenido está representada por la curva B de la figura 3:

15.

TABLA I

bisulfito utilizado	bisulfito/monómeros	viscosidad específica	grado de amarillo
0,6	0,3 %	0,530	0,6 %
1,2	0,6 %	0,390	0,5 %
1,6	0,8 %	0,385	0,2 %
2,0	1,0 %	0,440	0,4 %
2,6	1,3 %	0,550	0,5 %

25. A título comparativo, unos ensayos análogos efectuados sin hipofosfito y haciendo variar la cantidad de bisulfito, permaneciendo por otra parte todas las demás condiciones iguales, conducen a los resultados representados por la curva B'.

30. Del estudio de estas curvas, resulta que una variación de la proporción bisulfito/monó-



5. mero de 0,55 a 0,85% no conduce en el procedimiento según la invención (curva B) mas que a una variación de viscosidad específica de 0,400 a 0,380 aproximadamente, mientras que en el procedimiento sin hipofosfito, la viscosidad específica en estas condiciones variaría entre 0,680 y 0,480.

EJEMPLO 3

10. En un polimerizador de 6 litros, se introducen en continuo a razón de 3 l/h, 142,20 partes de acrilonitrilo, 3,95 partes de metacrilato de metilo, 3,85 partes de viniloxibenceno sulfonato de potasio, 0,85 partes de clorato de potasio, 2,1 partes de bisulfito de sodio (proporción bisulfito/monómero: 1,4%), 1,2 partes de hipofosfito puro introducido bajo forma de $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, agua desmineralizada en Q S para 1.000 partes y ácido sulfúrico para llevar el pH a 2,4. La polimerización se efectúa bajo agitación constante y manteniendo la temperatura del medio a 60°C.

20. Se obtiene, con un grado de transformación del 78,5 %, un copolímero de viscosidad específica 0,228 (medida como en el ejemplo 1).

25. Este ensayo se repite haciendo variar la cantidad de bisulfito utilizado. Los resultados obtenidos son consignados en el cuadro II y la viscosidad específica del polímero obtenido está representada por la curva C, figura 4.



TABLA II

bisulfito utilizado	bisulfito/monómeros	Viscosidad específica	grado de amarillo
0,9	0,6 %	0,390	1,3 %
1,5	1,0 %	0,286	0,8 %
2,1	1,4 %	0,228	0,9 %
2,7	1,8 %	0,224	0,6 %
3,1	2,2 %	0,222	0,2 %
	testigo sin hipofosfito		2,4 %

15. A título comparativo, unos ensayos análogos efectuados sin hipofosfito y haciendo variar la cantidad de bisulfito, permaneciendo por otra parte todas las demás condiciones iguales, conducen a los resultados representados por la curva C'.

20. La curva C, a diferencia de las curvas A y B, no hace aparecer un mínimo de viscosidad específica, sino una pendiente muy suave asimilable a una meseta, a partir de una proporción bisulfito/monómeros de 1,4%. La acción reguladora del hipofosfito es en este caso muy importante, a pesar de que la meseta y la viscosidad específica no varían más que entre 0,228 y 0,222 cuando la proporción bisulfito/monómeros pasa de 1,4 a 2,2 % y más cuando la variación de viscosidad específica es mucho más importante cuando la polimerización se efectúa sin hipofosfito (curva C') (0,240 a 0,320).

EJEMPLO 4

30. En un polimerizador de 6 litros de acero inoxidable, se introducen en continuo 189,4 partes



- de acrilonitrilo, 8,8 partes de metacrilato de metilo, 1,8 partes de viniloxibenceno sulfonato de potasio, 0,69 partes de clorato de potasio, 1,6 partes de hipofosfito puro introducido en forma de NaH_2PO_2 , H_2O , 1,6 partes de bisulfito de sodio (proporción bisulfito/monómeros: 0,8%), agua desmineralizada en Q S para 1.000 partes y ácido clorhídrico para llevar el pH del medio a 2,4. La polimerización se conduce bajo agitación constante y manteniendo la temperatura del medio a 60°C .
5. Se obtiene, con un grado de transformación del 75%, un copolímero de viscosidad específica 0,390 medida como en el ejemplo 1.
10. Este ensayo se repite haciendo variar la cantidad de bisulfito utilizada. Los resultados obtenidos están representados por la curva D, figura 5 de donde se observa la reducida variación de viscosidad específica: 0,390 a 0,410 para proporciones bisulfito/monómeros que varían entre 0,66 a 1,04%.
15. EJEMPLO 5
20. Se repite el ejemplo 3 con solamente 0,57 partes de clorato de potasio en lugar de 0,85 y a 50°C en lugar de 60°C . Se obtienen para diferentes valores de la proporción bisulfito/monómeros los resultados consignados en el cuadro III y cuya viscosidad específica está representada por la curva E, figura 5.
- 25.



TABLA III

bisulfito utilizado	bisulfito/monómeros	viscosidad específica	grado de amarillo
0,9	0,6 %	0,445	1,5 %
1,5	1,0 %	0,320	1,2 %
2,1	1,4 %	0,285	0,6 %
2,55	1,7 %	0,298	0,5 %
3,3	2,2 %	0,342	0,7 %
	testimonio sin hipofosfito		2,4 %

EJEMPLO 6

15. En un polimerizador de 6 litros, se introducen en continuo a razón de 3 l/h, 144,3 partes de acrilonitrilo, 4 partes de metacrilato de metilo, 1,7 partes de metalilsulfonato de sodio, 0,54 partes de clorato de potasio, 1,2 partes de hipofosfito de sodio, bisulfito de sodio, agua desmineralizada en Q 5 para 1.000 partes y ácido sulfúrico para llevar el pH a 2,4.

20. La polimerización se efectúa bajo agitación constante, manteniendo la temperatura del medio a 50°C.

25. Se obtienen, para diversos valores de la proporción bisulfito/monómeros, los resultados consignados en el cuadro IV y cuya viscosidad específica está representada por la curva F, figura 5.



TABLA IV

bisulfito utilizado	bisulfito/monómeros	viscosidad específica	grado de amarillo
0,9	0,6 %	0,394	0,9 %
1,5	1,0 %	0,305	0,7 %
2,1	1,4 %	0,315	0,9 %
2,55	1,7 %	0,365	0,3 %
	testigo sin hipofosfito		2,2 %

EJEMPLO 7

15. En un polimerizador de 50 l, se introducen en continuo, a razón de 33 l/h, 189,3 partes de acrilonitrilo, 8,9 partes de metacrilato de metilo, 1,8 partes de viniloxibenceno sulfonato de potasio, 1,6 partes de hipofosfito de sodio, clorato de potasio, anhídrido sulfuroso y agua desmineralizada en Q S para formar 1.000 partes.

20. Diferentes ensayos han sido efectuados con cantidades variables de clorato de potasio y anhídrido sulfuroso. En todos los casos, el pH era de 2,4, de tal forma que no ha sido necesario añadir ácido.

25. Los resultados de estos diversos ensayos están representados en forma de curvas en la figura 6, mostrando la curva G la variación de viscosidad específica del polímero obtenido según las cantidades de anhídrido sulfuroso utilizado cuando la proporción clorato de potasio/monómeros es de 0,25%, mostrando la curva H esta misma variación para una proporción clorato de potasio/monó-

30.



meros de 0,28%, la curva I para una proporción clorato/monómeros de 0,31% y la curva J para una proporción clorato/monómeros de 0,34%.

5. El estudio de estas curvas muestra perfectamente la aparición de un mínimo de viscosidad específica del copolímero obtenido para ciertas proporciones anhídrido sulfuroso/monómeros, variando el valor de la viscosidad específica al menos con el valor de la proporción clorato/monómeros, permaneciendo por otra parte todas las demás condiciones iguales.
- 10.

EJEMPLO 8

15. En un polimerizador de 3.000 l, se introducen en continuo a razón de 2.000 litros por hora, 189,3 partes de acrilonitrilo, 8,9 partes de metacrilato de metilo, 1,8 partes de viniloxibenceno-sulfonato de potasio, 0,68 partes de clorato de potasio, 1,03 partes de anhídrido sulfuroso, 1,6 partes de hipofosfito de sodio, agua desmineralizada en Q S para 1.000 partes. El pH del medio de polimerización es de 2,2 sin que sea necesario añadir ácido. Se efectúa la polimerización bajo agitación constante y manteniendo la temperatura a 60°C.
- 20.

25. Retirando por desbordamiento y en continuo la suspensión de polímero formado, se obtiene un copolímero de viscosidad específica muy regular. Un control cada 3 h durante una marcha de 75 h, hace aparecer una viscosidad específica de $0,414 \pm 0,017$ sin que se efectúe durante la operación ningún ajuste de las alimentaciones de los diferentes reac-
- 30.



cha para obtener un polímero de viscosidad específica regular.

EJEMPLO 9

5. En un polimerizador de 50 l, se introducen en continuo a razón de 33 l/h, 189,7 partes de acrilonitrilo, 8,5 partes de metacrilato de metilo, 1,8 partes de viniloxibencenosulfonato de potasio, 0,68 partes de clorato de potasio, 1,77 partes de bisulfito de sodio, 1,3 partes de hipofosfito de sodio, 1,1 partes de ácido sulfúrico y agua desmineralizada en Q S para 1.000 partes. El pH del medio es de 2,5. La polimerización se conduce bajo agitación constante, manteniendo la temperatura a 60°C. Después de varias horas de marcha, se obtiene, con una gran regularidad, un copolímero que presenta una viscosidad específica de 0,380 y un grado de amarillo de 1,3%, siendo medidos estos dos valores como en el ejemplo 1.

10. Una parte de este polímero es tratada a 150°C durante 1 h, después de lo cual presenta un grado de amarillo del 7,5% contra 10% para un polímero obtenido sin utilización de hipofosfito.

15. Otra parte de este polímero es puesta en solución al 20% en la dimetilformamida y la solución es extrusionada en un baño coagulante contentivo del 40% de dimetilformamida y 60% de agua. El cable obtenido es lavado con agua y estirado en agua hirviente y después secado. Presenta entonces un grado de amarillo del 7% contra



10% para un cable testigo obtenido a partir de un polímero semejante pero obtenido sin utilización de hipofosfito.

5. Después del tratamiento de este cable durante 4 minutos a 190°C, su grado de amarillo es del 11,8 % contra 15% para el cable testigo tratado de la misma forma.

EJEMPLO 10

10. En un polimerizador de 6 litros de acero inoxidable, se introducen en continuo, a razón de 4 litros por hora, 189,5 partes de acrilonitrilo, 8,7 partes de metacrilato de metilo, 1,8 partes de viniloxibencenosulfonato de potasio, 0,68 partes de clorato de potasio, 1,26 partes de bisulfito de sodio, 3 partes de hipofosfito de sodio, 0,11 partes de ácido sulfúrico y agua desmineralizada en Q S para 1.000 partes. El pH del medio es de 2,7. Se conduce la polimerización bajo agitación constante y manteniendo la temperatura a 60°C.

15. Después de la puesta en régimen del polimerizador, se obtiene un polímero de viscosidad específica 0,415 medida como en el ejemplo 1 y de grado de amarillo 0,8%.

EJEMPLO 11

20. Se repite el ensayo anterior pero con 0,69 partes de clorato de potasio, 1,55 partes de bisulfito de sodio, 2 partes de hipofosfito de sodio, permaneciendo las cantidades de los demás constituyentes las mismas. El pH del medio es de 2,55. Se conduce la polimerización de la
- 25.
- 30.



misma forma.

Después de algunas horas de marcha, se obtiene un polímero de viscosidad específica 0,402 muy regular y de grado de amarillo 0,5%

5.

Este ensayo se repite varias veces con diferentes cantidades de bisulfito, lo que conduce a los resultados consignados en el cuadro 5.

TABLA V

10.

bisulfito utilizado	bisulfito/monómero	viscosidad específica.
0,68	0,34%	0,614
0,84	0,42%	0,420
1,55	0,775%	0,402
1,70	0,85%	0,390
2,43	1,215%	0,498

15.

EJEMPLO 12

Se repite todavía el ejemplo 10 pero con 0,7 partes de clorato de potasio, 1,70 partes de bisulfito de sodio, una parte de hipofosfito de sodio, permaneciendo las cantidades de los demás constituyentes las mismas. El pH del medio es de 2,5.

20.

Después de algunas horas de polimerización bajo agitación constante, a 60°C, se obtiene por una gran regularidad, un polímero de viscosidad específica 0,405 medida como en el ejemplo 1, y de grado de amarillo, 0,8%.

25.

Este ensayo se repite varias veces modificando las cantidades de bisulfito utilizadas,

30.



lo que conduce a los resultados consignados en el cuadro 6.

TABLA VI

bisulfito utilizado	bisulfito/monómero	viscosidad específica
0,68	0,34%	0,748
1,70	0,85%	0,405
2,44	1,22%	0,335

EJEMPLO 13

En un polimerizador de 6 litros de acero inoxidable, se introducen en continuo a razón de 4 litros por hora, 189,4 partes de acrilonitrilo, 8,8 partes de metacrilato de metilo, 1,8 partes de viniloxibencenosulfonato de potasio, 0,69 partes de clorato de potasio, 1,6 partes de hipofosfito de sodio, bisulfito de sodio, agua desmineralizada en Q S para 1.000 partes y ácido sulfúrico para llevar el pH a 2,6. Se conduce la polimerización bajo agitación constante y manteniendo la temperatura a 70°C.

Para diferentes proporciones en bisulfito de sodio, se obtienen los resultados consignados en el cuadro 7.



TABLA VII.

bisulfito utilizado	bisulfito/monómeros	viscosidad específica
0,76	0,38%	0,730
1,10	0,55%	0,490
1,62	0,81%	0,395
1,98	0,99%	0,464
2,36	1,18%	0,500

-N O T A-

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Francia nº PV. 161.553 de 1 de agosto de 1968 acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España, sobre:
25. PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UN POLIMERO BLANCO DE PESO MOLECULAR PERFECTAMENTE ESTABLE Y UNIFORME, caracterizándose por lo siguiente:
- 1ª.- Procedimiento de obtención de un polímero blanco de peso molecular perfectamente estable y uniforme, que contiene una cantidad pre-
- 30.



5. ponderante de unidades acrilonitrilo, caracterizado porque comprende polimerizar acrilonitrilo solo o en mezcla con al menos un compuesto etilénico copolimerizable, en medio acuoso, a un pH comprendido entre 1,8 y 2,7, a una temperatura comprendida entre 30 y 70°C, en presencia a la vez de un clorato alcalino o alcalino-térreo, anhídrido sulfuroso o un compuesto susceptibles de dar origen al anhídrido sulfuroso en el medio de polimerización y un hipofosfito alcalino o alcalino-térreo.
- 10.
15. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la cantidad de hipofosfito utilizada está comprendida entre 0,4 y 1,5% en peso, con respecto al o a los monómeros.
20. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque la cantidad de anhídrido sulfuroso utilizada está comprendida entre 0,25 y 1,5% en peso, con respecto al o a los monómeros.
25. 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª, 2ª ó 3ª, caracterizado porque el anhídrido sulfuroso es formado in situ a partir de un bisulfito alcalino o alcalino-térreo.
30. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque la cantidad de bisulfito utilizada está comprendida entre 0,4 y 2,5% en peso con respecto al o a los monómeros.
- 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 3 ó 4, caracterizado porque la




cantidad de clorato alcalino o alcalino-térreo utilizada está comprendida entre 0,1 y 2% y preferentemente entre 0,25 y 0,8% en peso, con respecto al o a los monómeros.

5. 7a.- Procedimiento de obtención de un polímero blanco de peso molecular perfectamente estable y uniforme, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria, y planos adjuntos.
10. Esta memoria consta de 27 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 1 AGO. 1969

C T A - COMPAGNIE INDUSTRIELLE DE TEXTILES
ARTIFICIELS ET SYNTHETIQUES

J. GOMEZ ACEDO Y MODEY
P. P. Fianza: A. GARCIA BRAVO



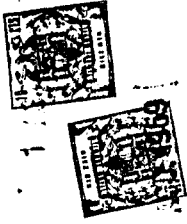
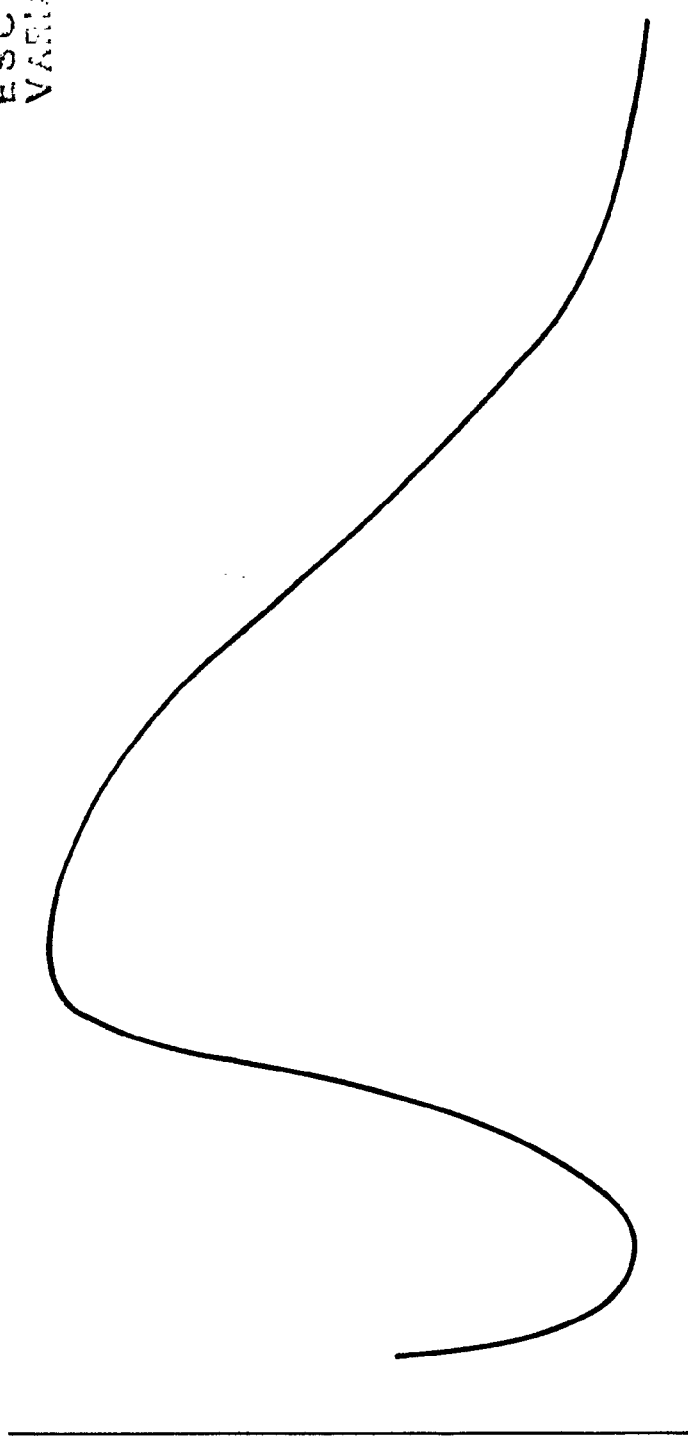


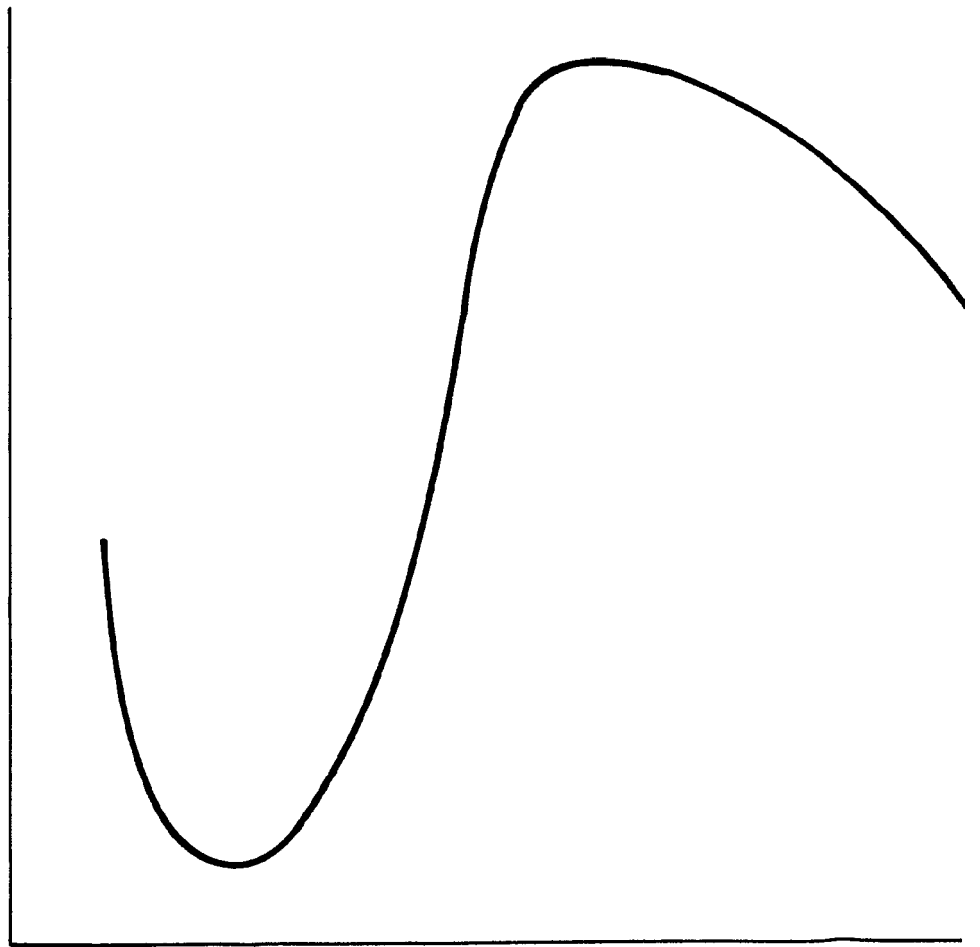
FIG. 1

ESCALA
VARIABLE



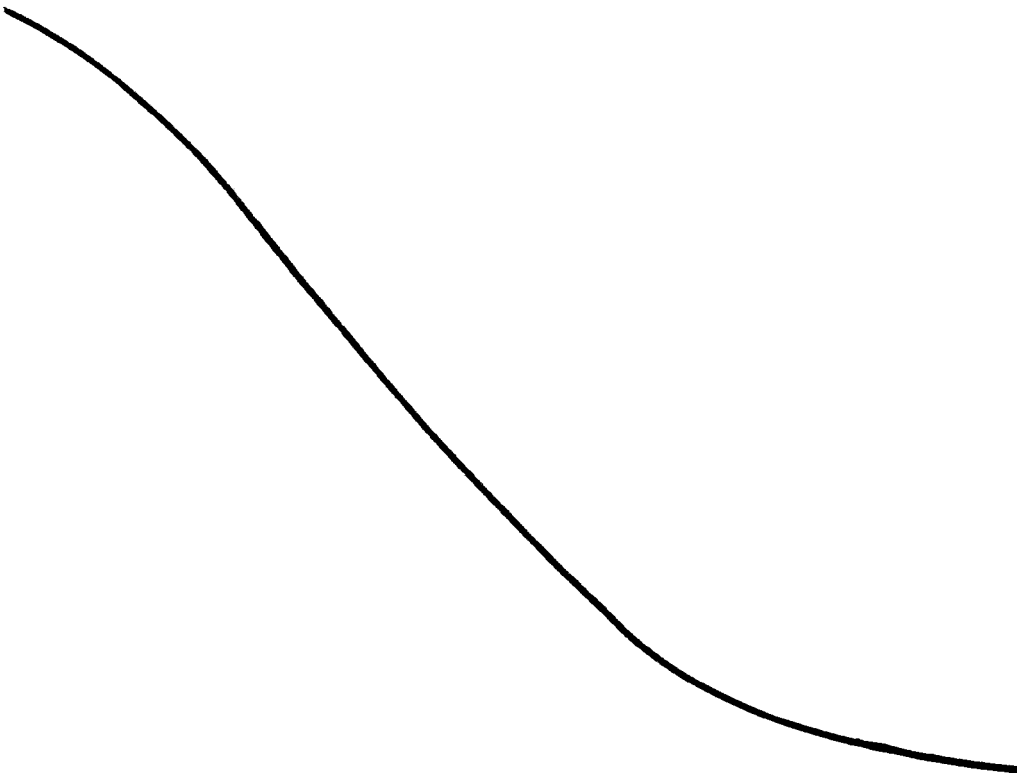
17 1969 1969
A

FIG. 1



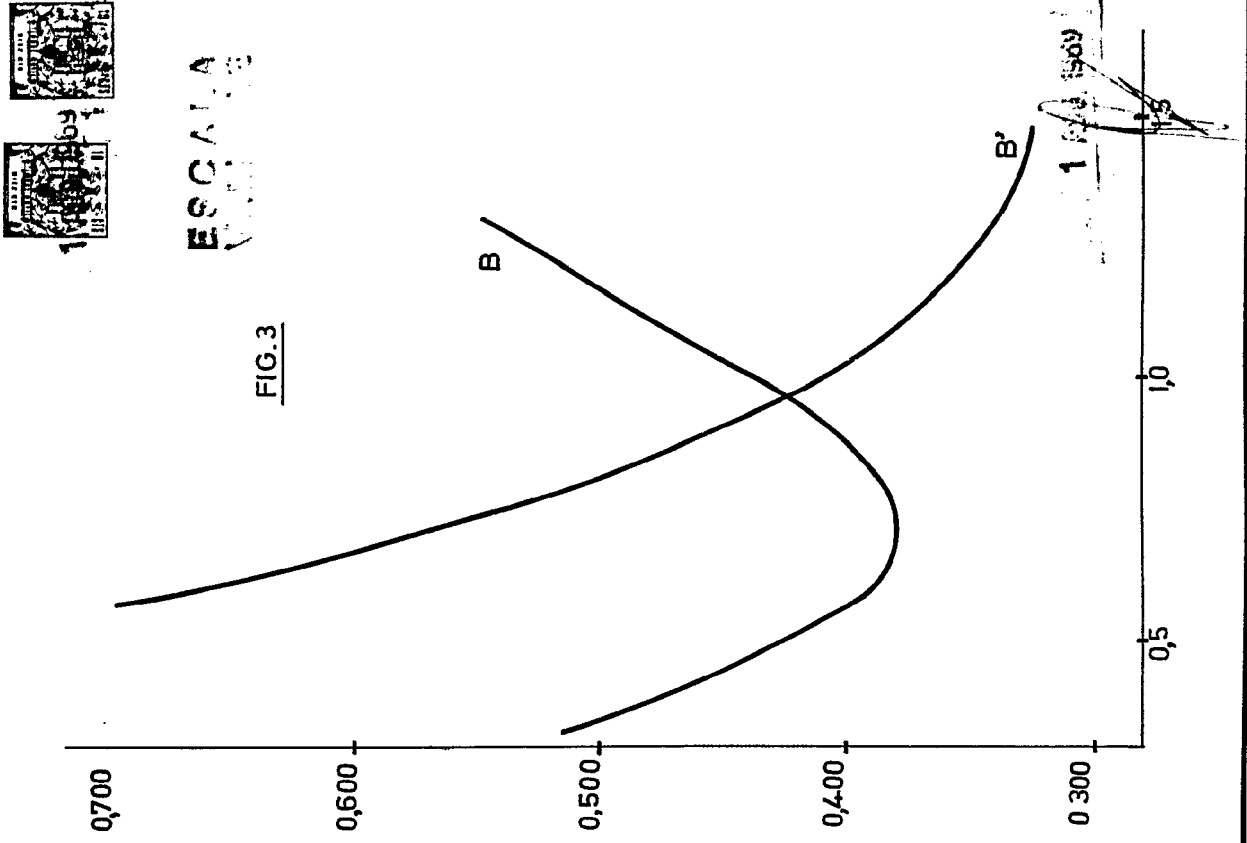
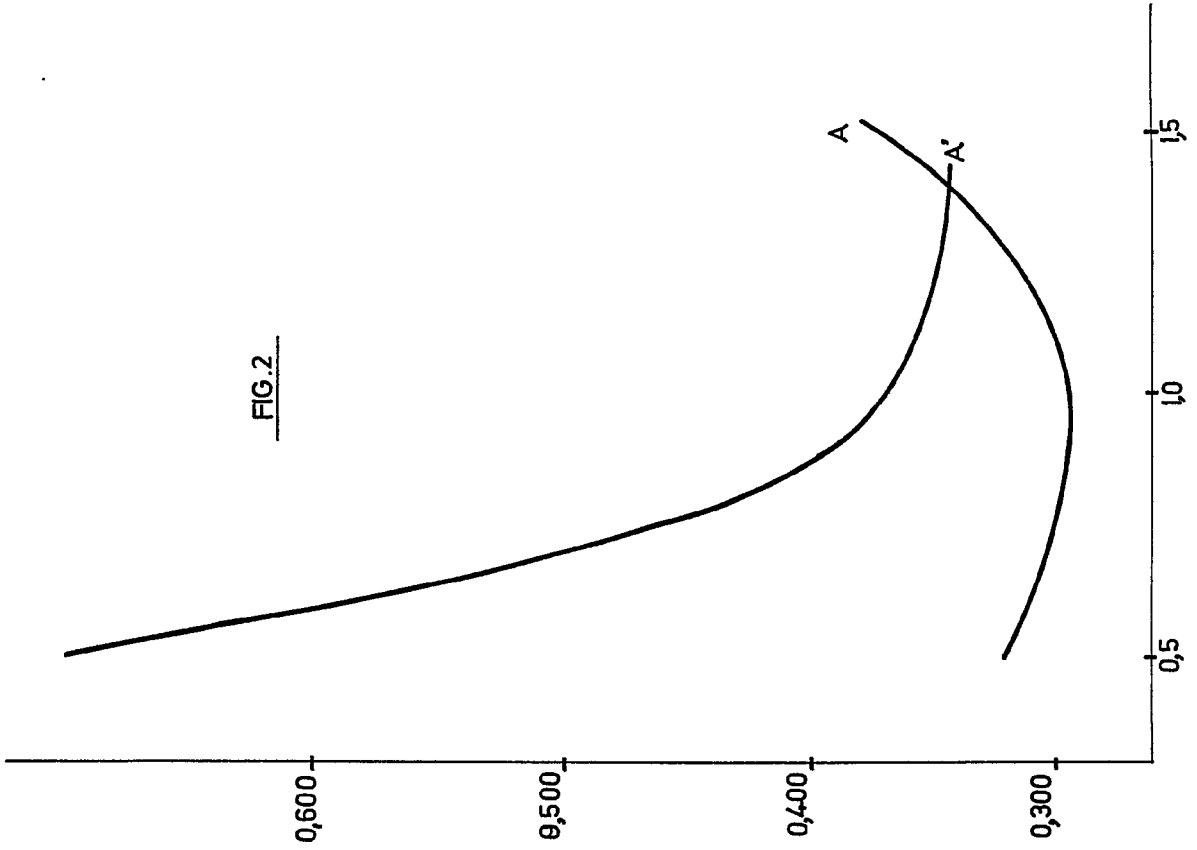


ESCALA
VARIABLE

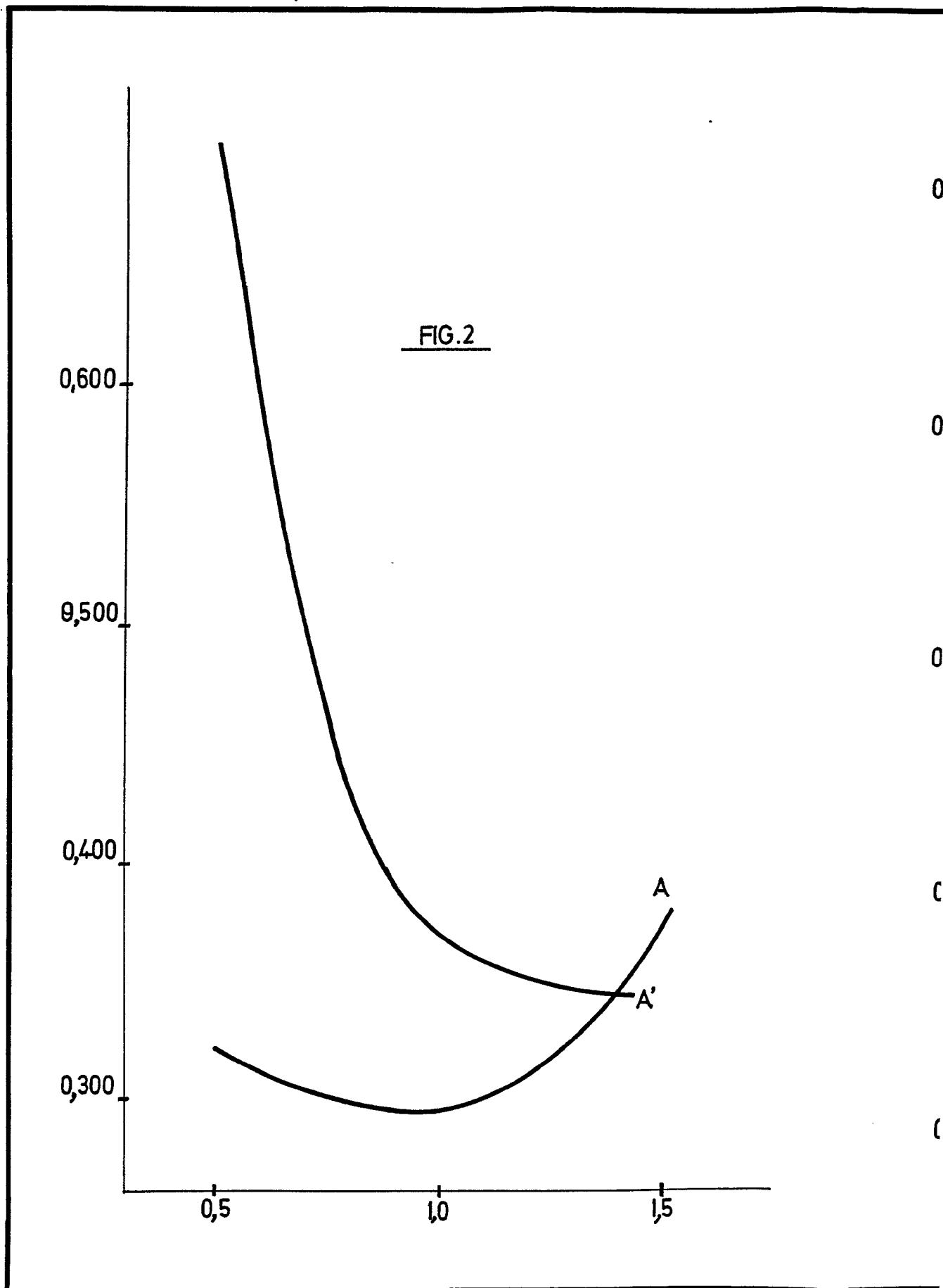


17 AGO 1969

A handwritten signature or initials are written below the date stamp.



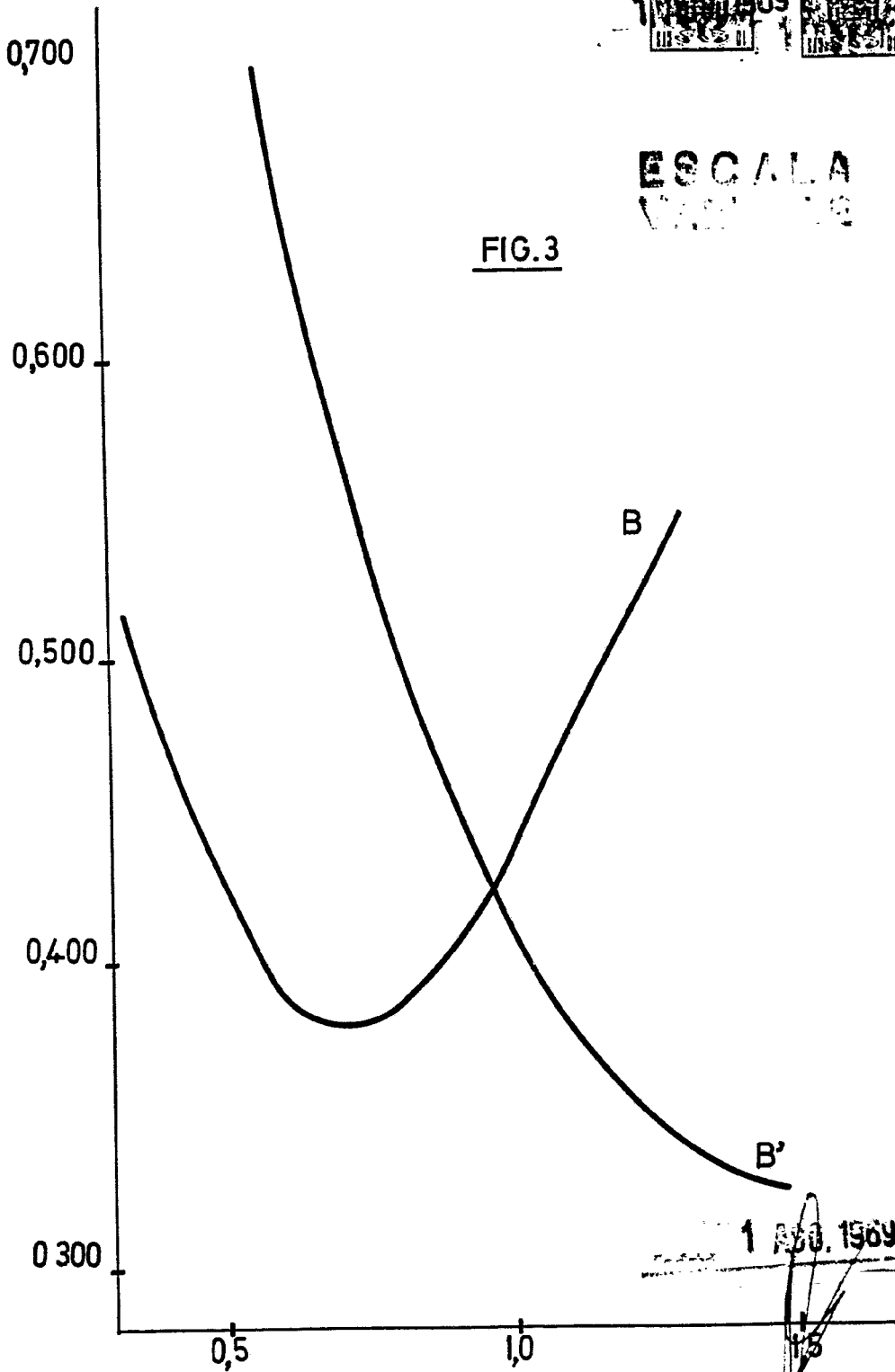
ESCALA





ESCALA

FIG. 3



ESCALA
VARIABLE

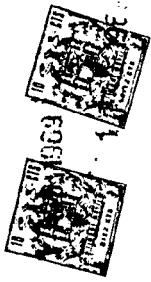


FIG.5

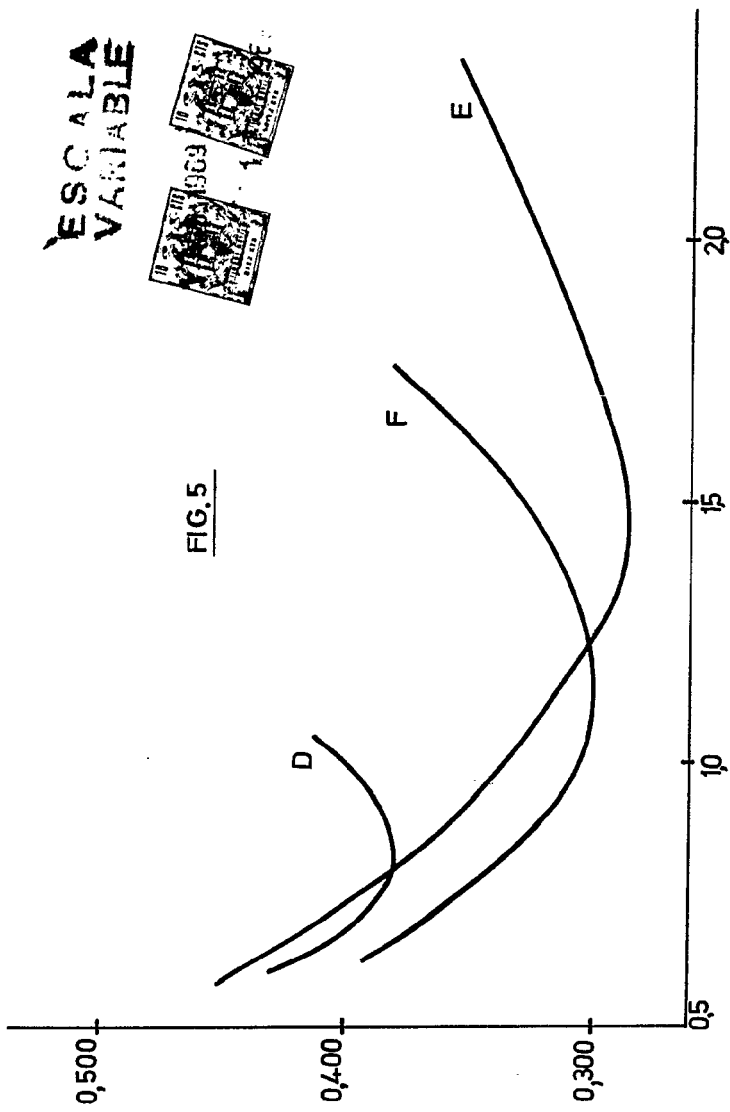
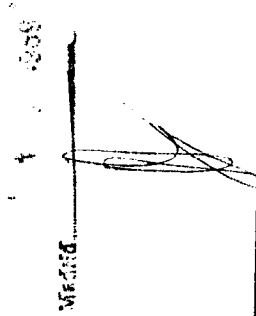
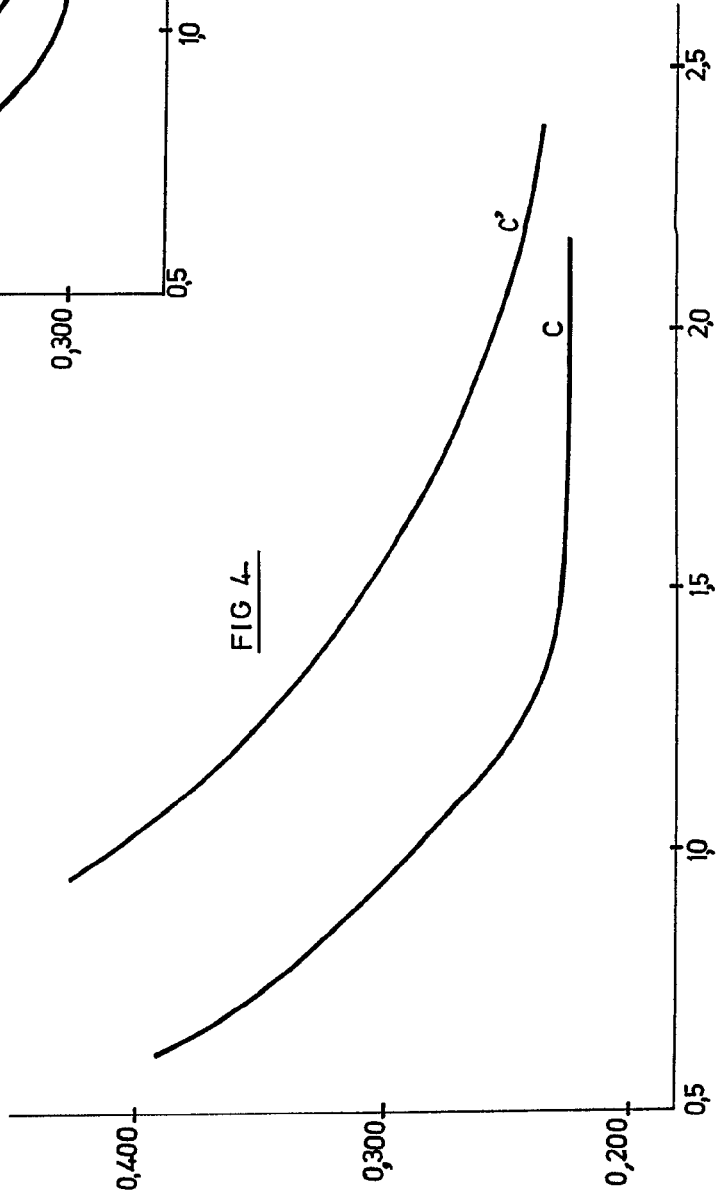
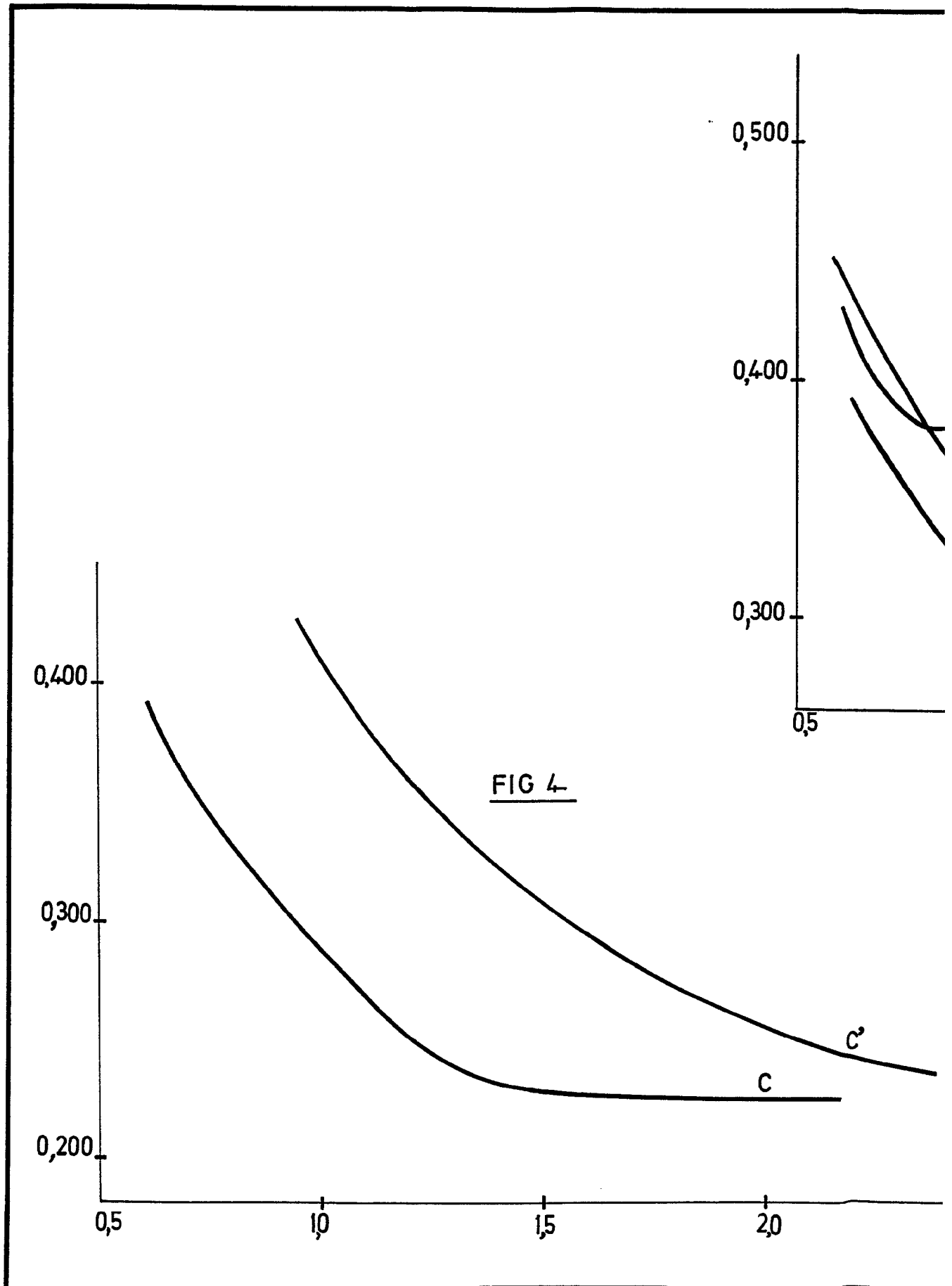


FIG.4





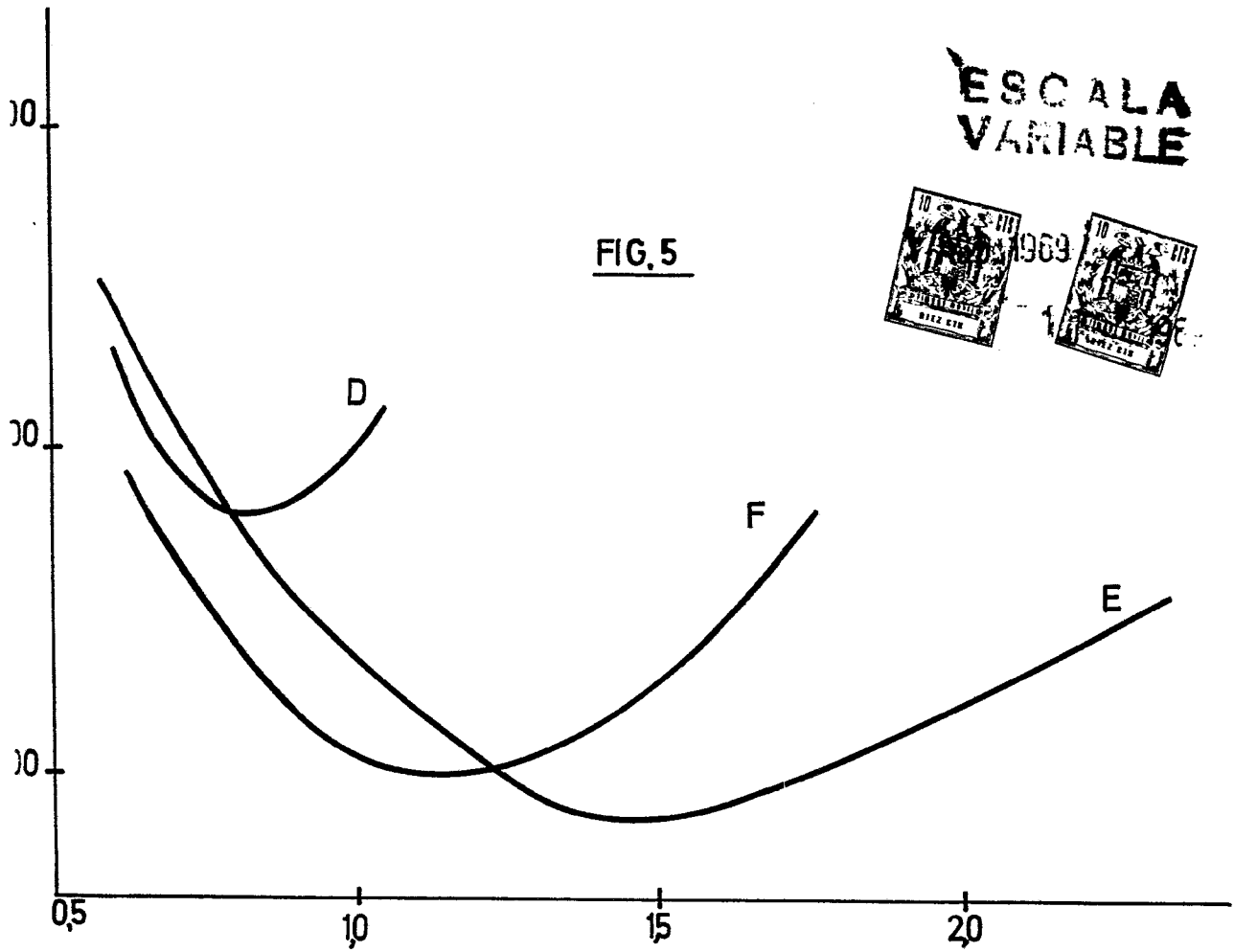


FIG.5



c^2

0 2,5

1 1969
Madrid

A handwritten signature is written over the 'Madrid' text.

VARIABLE

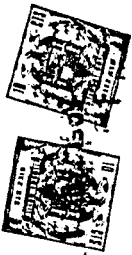
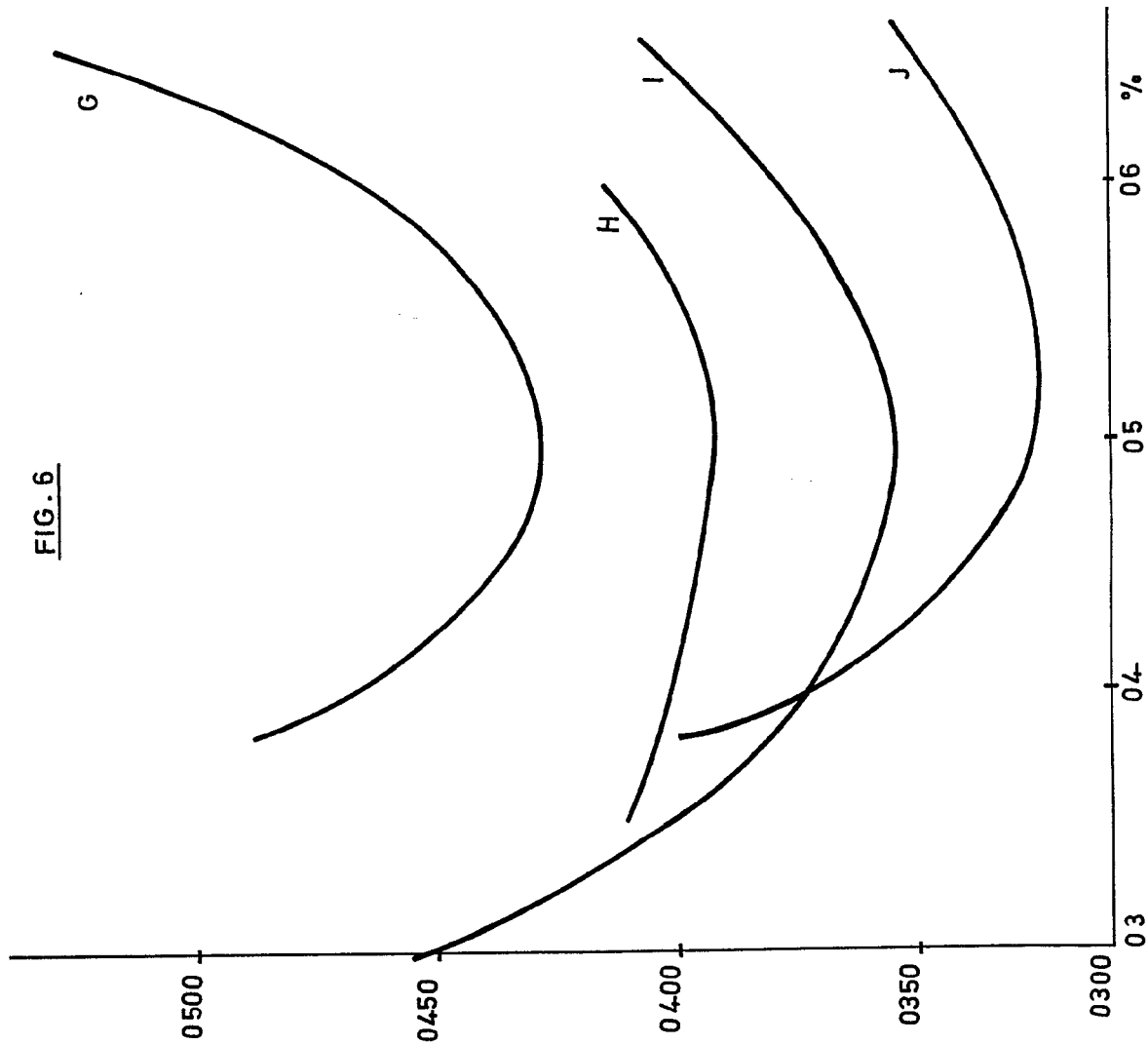


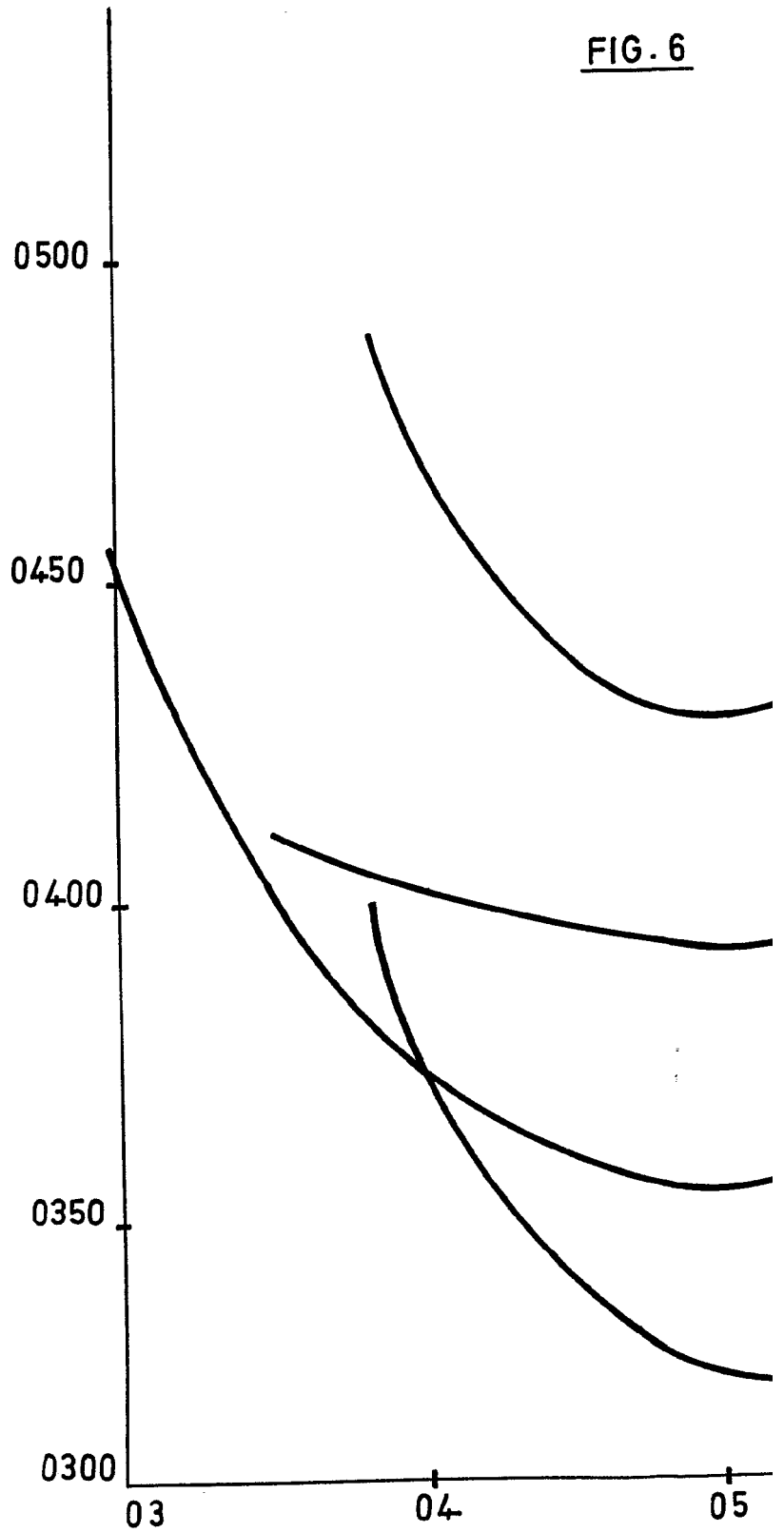
FIG. 6



1 AOUT 1969

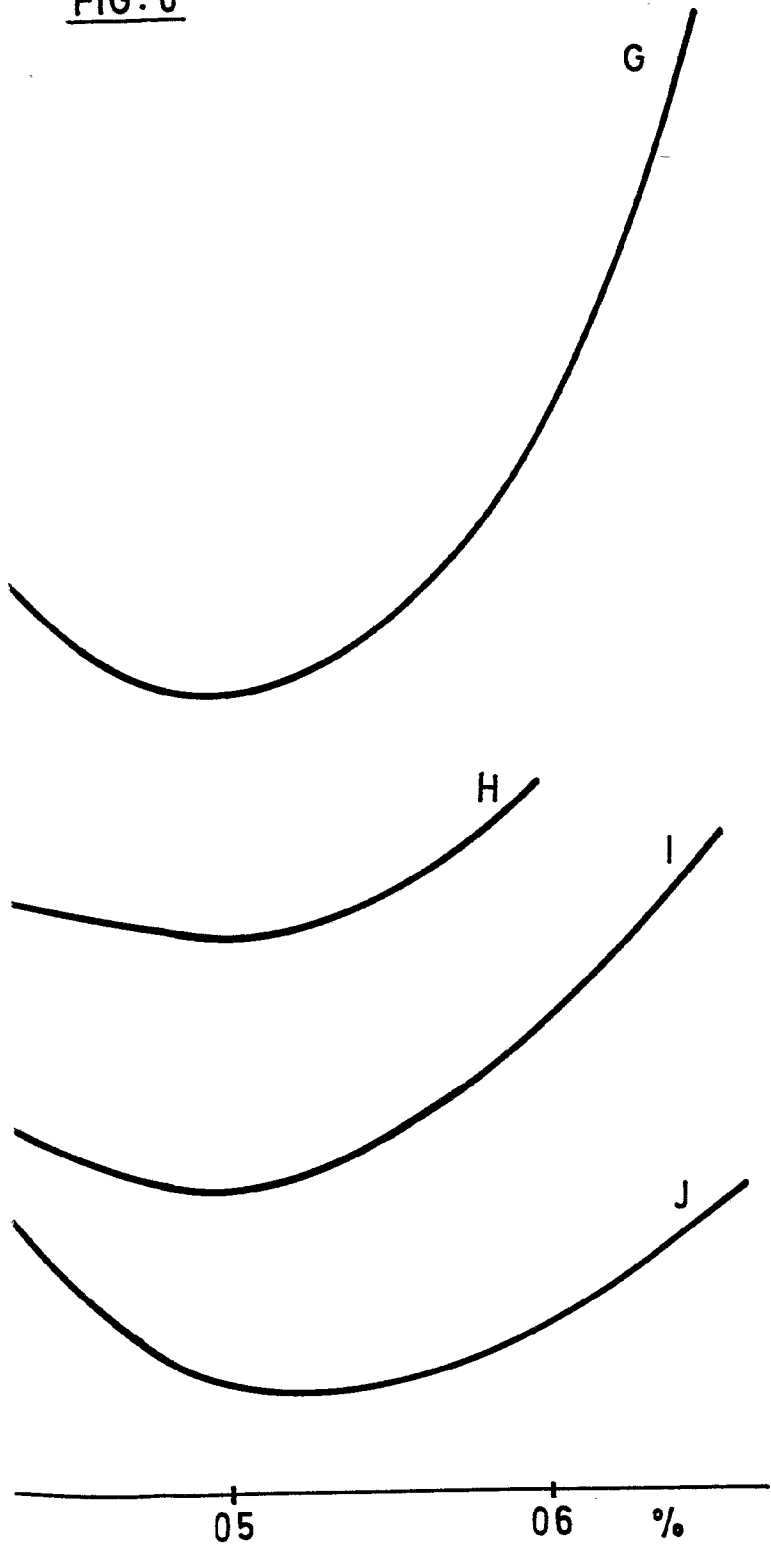
REPUBLIQUE FRANÇAISE
MINISTRE DES COLLECTIVITES
LOCALES

FIG. 6



VARIABLE

FIG. 6



1 AGO. 1969

GOMEZ ACEBO Y MODEY
CALLE BRAYO