

370278



SECCION TECNICA
* CLASIFICACION I.P.C.
CL. C-08
SUBCLASE F

PATENTE DE INVENCION

CAS 0 25

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE (CO)POLIACRILONITRILLO.

Solicitante: SNIA VISCOSA SOCIETA' NAZIONALE INDUSTRIA APLICAZIONI VISCOSA S.p.A., entidad italiana, residente en Via Montebello, 18, MILAN, Italia.

La presente invención se relaciona con un perfeccionado procedimiento de polimerización de acrilonitrilo y de copolímeros del mismo, en los cuales el acrilonitrilo representa por lo menos el 1,85% en peso de los monómeros. Más particularmente, la presente in-

5.



vención se relaciona con perfeccionamientos introducidos en los procedimientos de polimerización en solución en disolventes orgánicos, como dimetilformamida, sulfóxido dimetílico, dimetilacetamida y otros.

5. Específicamente, el objeto de la presente invención es la realización de procesos de polimerización y de copolimerización del acrilonitrilo en condiciones particularmente ventajosas y favorables para la producción de compuestos que poseen elevadas cualidades, regularidad en el grado de polimerización y son susceptibles de conducir a la fabricación de productos dotados de un alto grado de blancura y elevado precio. En particular, los polímeros producidos según la invención están ventajosamente adaptados para su transformación en fibras e hilados para uso textil, películas, láminas y otros productos de elevado interés comercial.

10. La técnica de la polimerización y de la copolimerización del acrilonitrilo considera, como uno de los más ventajosos, el sistema de realizar el proceso de polimerización en solución de disolventes orgánicos, como los anteriormente indicados, en presencia de adecuados catalizadores y en condiciones variables según las específicas técnicas aportadas. Tales condiciones se refieren a los tiempos y temperaturas de reacción y son distintas según el disolvente usado, la naturaleza del catalizador y otras circunstancias.

15. Es evidente que existe una tendencia a la búsqueda y adopción de catalizadores particularmente activos, especialmente a temperaturas relativamente bajas, para promover y completar la reacción en tiempos satisfactoriamente



breves, por evidentes motivos de rendimiento económico de las instalaciones y de mejoramiento de la producción general

Parámetros de particular interés son las concentraciones iniciales y finales de los monómeros en solución y el grado de la conversión. Tales diversos parámetros influyen grandemente en el peso molecular medio y en la uniformidad del grado de polimerización del producto.

Una gran ventaja de la polimerización en disolventes orgánicos consistente en el hecho de conseguirse directamente la obtención de una solución viscosa de un polímero, que puede tratarse directamente para la formación del producto final, obteniéndose en particular una solución hilable para su transformación en aplicaciones textiles, para cuyos productos, la pureza, regularidad del grado de polimerización, ausencia de geles y grado de blancura son factores de gran importancia.

El regular desarrollo de los procesos de polimerización en solución requiere que los diversos aditivos y coadyuvantes, en particular los componentes del sistema catalizador, sean a su vez solubles en el disolvente del monómero o de los monómeros.

Algunos métodos prevén que la masa de reacción, alcanzados determinados valores de conversión, llegue a una sustancial densidad. Según otros métodos, regulando oportunamente las concentraciones de las sustancias reactivas, el polímero formado permanece constantemente en estado de completa solución y la masa reaccionada se presenta más o menos fluida.

Otra conocida condición que tiene gran importancia en los procesos de polimerización considerados es la



de que el peso molecular medio del polímero es directamente proporcional, aparte de a otros factores, a la concentración de los monómeros en solución.

5. Un importante efecto de esta conocida condición es por consiguiente el de que el peso molecular medio del polímero en curso de formación desciende con el avance de la reacción, puesto que la cantidad de los monómeros presentes en la solución desciende a su vez progresivamente.

10. Las conversiones obtenidas con los diversos métodos y las distintas técnicas que se conocen varían dentro de límites bastante amplios. Es asimismo evidente que, también a este respecto, se busque la consecución de conversiones relativamente elevadas, por obvios motivos económicos.

15. Asimismo, independientemente también del mayor o menor grado de la conversión, al término de la reacción, deseadamente interrumpida al alcanzarse las condiciones requeridas, o incluso impedida por la ulterior continuación de la excesiva densificación de la masa de reacción, es preciso proceder a la separación por destilación de una cantidad más o menos grande de monómeros.

25. Esta última fase, en particular si se efectúa al término de un proceso de polimerización promovido por catalizadores o sistemas catalíticos particularmente activos, da lugar a la presentación del grave inconveniente de que, en el periodo que tiene lugar al producirse la separación prácticamente total de los monómeros no convertidos, el proceso de polimerización continúa inevitablemente con formación de fracciones polímeras de peso molecular siempre más bajo, debido al hecho de que la concentración de

30.



los monómeros desciendo progresivamente hasta anularse prácticamente.

5. Visto lo que antecede, es objeto de la presente invención la realización de procesos de polimerización o copolimerización de acrilonitrilo en solución en disolventes orgánicos del tipo indicado, que no presentan o sólo ofrecen en medida muy reducida los inconvenientes antes señalados y también las limitaciones indicadas debidas a la aplicación de los conocimientos técnicos corrientes.

10. Más específicamente, es objeto de la presente invención la realización de un proceso perfeccionado de polimerización o copolimerización del acrilonitrilo, en general asociado a adecuados comonómeros, como el metacrilato metílico, acrilato metílico, los sulfonatos alílicos y otros, cuyo proceso incluye el empleo de un sistema catalítico particularmente activo y eficiente, de tal manera que permita una regular prosecución de la reacción hasta alcanzarse valores favorables de la conversión y un peso molecular satisfactorio y uniforme, y de medios adecuados para el control de la ulterior actividad del citado sistema catalítico y la consecución de dichos pesos moleculares y grado de conversión, de manera que al término de la fase de separación de las fracciones monómeras no convertidas, el polímero conserve las más deseadas prerrogativas y características de peso molecular, limpieza, ausencia de geles, partículas sólidas y otras características, para su ulterior transformación en productos industriales de precio, como fibras e hilados para uso textil, películas, láminas y otros.

30. Otro objeto de la invención es la determinación



de particulares y favorables asociaciones de sistemas catalíticos y de agentes que controlen su actividad, adecuados para obtener los efectos y objetos antes indicados y al mismo tiempo de tal naturaleza que impidan la formación de

5. fenómenos de coloración del polímero y otros efectos parásitos que perjudiquen la calidad del producto.

Otro objeto de la invención es la determinación y empleo de sistemas catalíticos particularmente activos y eficaces, adecuados para asegurar el normal desarrollo del

10. proceso de polimerización o copolimerización en tiempos satisfactoriamente breves, siendo a su vez los citados sistemas catalíticos adecuados para su desactivación en medida prácticamente completa por los referidos medios que controlan su actividad, en las fases y para los fines que seguidamente se especifican.

15.

Otro objeto de la invención es la determinación y realización de sistemas y compuestos adecuados para impedir la continuación de la reacción a los fines que a continuación se indican, los cuales han de ser perfectamente

20. solubles en los disolventes orgánicos del monómero y por consiguiente estar en condiciones de desarrollar favorable y activamente su acción inhibitoria en las fases y condiciones dadas.

Otro objeto de la invención es la determinación y realización de compuestos que, además de impedir en las

25. fases y condiciones más convenientes la continuación de la reacción, contribuyen ventajosamente a evitar la formación de indeseables coloraciones en el producto acabado. Tal objeto se refiere particularmente al caso del empleo de catalizadores que comprenden como constitutivos a iones metáli-

30.

6 AGO



cos que tienden notoriamente a dar lugar a las indeseables coloraciones anteriormente indicadas.

Otro objeto de la invención es la determinación y realización de condiciones de reacción para la ejecución del citado procedimiento, de manera que se asegure la mejora cualitativa del producto, en particular a temperaturas relativamente bajas, es decir ventajosas para impedir o reducir amarillecimientos y otros inconvenientes.

Esencialmente, según la invención, el perfeccionamiento se concreta en la promoción de la polimerización empleando un sistema catalítico del tipo oxido-reductor (o bien un sistema del tipo denominado "Redox") y que incluye por lo menos un peróxido inorgánico u orgánico, un agente reductor y por lo menos un compuesto de un metal o preferentemente de un par de metales, uno de ellos constituido por cobre, y en el control de las condiciones de reacción, inhibiendo en particular su continuación al alcanzarse los deseados grados de conversión y pesos moleculares, con el empleo de un agente quelador o secuestrador de los metales comprendidos en el sistema catalítico, y que sea a su vez soluble en el disolvente orgánico polar de polimerización.

La observación de la condición de la solubilidad de tal agente secuestrador en dichos disolventes ha conducido a la presentación de problemas técnicos cuya solución constituye a su vez una característica de la invención.

Es sabido en efecto que existen agentes de detención de las reacciones catalíticamente promovidas (los denominados "stoppers"), entre los cuales están comprendidos los denominados queladores o secuestradores, adecuados para formar complejos con los metales presentes y por consiguien-



te detener la actividad de los sistemas catalíticos, de los cuales los citados metales constituyen elemento esencial o grandemente influyente. Se conocen entre tales agentes de detención o queladores unos compuestos que presentan la característica de una sustancial insolubilidad en los disolventes orgánicos considerados por la invención y que constituyen un factor crítico de las polimerizaciones en cuestión.

5. Un típico y eficiente agente de detención, de acción queladora o secuestradora, es el ácido etileno-diamino-tetracético (EDTA), empleado individualmente y en forma de su sal sódica. Tal agente de detención, por otra parte, no es soluble o lo es escasamente en los disolventes orgánicos de polimerización considerados. Por consiguiente, la adición de tales agentes de detención a las soluciones de polimerización del acrilonitrilo da lugar a suspensiones turbias, difícilmente filtrables y perjudiciales para la operación de hilatura, así como para la calidad del producto industrial final.

10. Se ha comprobado además que la adición de tales agentes de detención a la masa de reacción, en estado de solución incompleta, no podría impedir eficazmente la continuación de la reacción y por consiguiente no lograría alcanzar el citado objeto de la invención.

15. Según la referida característica ulterior de la invención, el agente de detención está constituido por una sal soluble en los referidos disolventes orgánicos, en particular una sal soluble derivada del ácido etileno-diamino-tetracético.

20. En las formas preferidas de realización de la invención, el proceso consiste en favorecer y proseguir, has-

30.



- ta la consecución de las conversiones y de los pesos moleculares deseados, la polimerización o copolimerización del acrilonitrilo monómero y preferentemente de una mezcla de monómero en los cuales el acrilonitrilo representa el componente grandemente predominante, en estado de solución en un disolvente orgánico polar. Como disolvente orgánico se indica la dimetilformamida, el sulfóxido dimetílico y la dimetilacetamida. Asimismo, pueden emplearse otros disolventes orgánicos polares, conocidos como disolventes en los procesos de polimerización o copolimerización de acrilonitrilo en solución, siempre que subsista la condición de sustancial solubilidad en ellos del citado agente de detención. La reacción es favorecida y asegurada por un sistema catalítico, oxido-reductor, compuesto de un peróxido orgánico o inorgánico, como el peróxido de hidrogeno o/y persulfatos, un agente reductor constituido por un ácido sulfinico, ácido ascórbico o sacarosa u otros reductores conocidos en la técnica y, preferentemente un ácido p-cloro-benceno-sulfinico o uno análogo, y un par de sales metálicas, una de ellas de cobre y la otra preferentemente de hierro o cerio, obteniendose la detención de la polimerización, según el objeto de la invención, mediante la adición de un derivado, a su vez soluble en el disolvente orgánico considerado, del ácido etileno-diamino-tetracético, como el nitrato, sulfato, fosfato o cloruro de dicho ácido.
5. damente predominante, en estado de solución en un disolvente orgánico polar. Como disolvente orgánico se indica la dimetilformamida, el sulfóxido dimetílico y la dimetilacetamida. Asimismo, pueden emplearse otros disolventes orgánicos polares, conocidos como disolventes en los procesos de polimerización o copolimerización de acrilonitrilo en solución, siempre que subsista la condición de sustancial solubilidad en ellos del citado agente de detención. La reacción es favorecida y asegurada por un sistema catalítico, oxido-reductor, compuesto de un peróxido orgánico o inorgánico, como el peróxido de hidrogeno o/y persulfatos, un agente reductor constituido por un ácido sulfinico, ácido ascórbico o sacarosa u otros reductores conocidos en la técnica y, preferentemente un ácido p-cloro-benceno-sulfinico o uno análogo, y un par de sales metálicas, una de ellas de cobre y la otra preferentemente de hierro o cerio, obteniendose la detención de la polimerización, según el objeto de la invención, mediante la adición de un derivado, a su vez soluble en el disolvente orgánico considerado, del ácido etileno-diamino-tetracético, como el nitrato, sulfato, fosfato o cloruro de dicho ácido.
10. pre que subsista la condición de sustancial solubilidad en ellos del citado agente de detención. La reacción es favorecida y asegurada por un sistema catalítico, oxido-reductor, compuesto de un peróxido orgánico o inorgánico, como el peróxido de hidrogeno o/y persulfatos, un agente reductor constituido por un ácido sulfinico, ácido ascórbico o sacarosa u otros reductores conocidos en la técnica y, preferentemente un ácido p-cloro-benceno-sulfinico o uno análogo, y un par de sales metálicas, una de ellas de cobre y la otra preferentemente de hierro o cerio, obteniendose la detención de la polimerización, según el objeto de la invención, mediante la adición de un derivado, a su vez soluble en el disolvente orgánico considerado, del ácido etileno-diamino-tetracético, como el nitrato, sulfato, fosfato o cloruro de dicho ácido.
15. otros reductores conocidos en la técnica y, preferentemente un ácido p-cloro-benceno-sulfinico o uno análogo, y un par de sales metálicas, una de ellas de cobre y la otra preferentemente de hierro o cerio, obteniendose la detención de la polimerización, según el objeto de la invención, mediante la adición de un derivado, a su vez soluble en el disolvente orgánico considerado, del ácido etileno-diamino-tetracético, como el nitrato, sulfato, fosfato o cloruro de dicho ácido.
20. La reacción puede promoverse y continuarse a temperaturas comprendidas entre 0 y 60°C, constante y oportunamente.
25. Según una característica complementaria de la invención, la solución del monómero o de los comonómeros en el disolvente orgánico polar se pone y mantiene a un pH comprendido entre 1,5 y 5 y preferiblemente entre 2,5 y 4,5.

La reacción puede promoverse y continuarse a temperaturas comprendidas entre 0 y 60°C, constante y oportunamente.



te variadas en el curso de las reacciones, y preferentemente entre 25 y 55°C.

- Además, la concentración del monómero o de los comonomeros en el disolvente orgánico polar puede estar comprendida entre el 10 y el 60% en peso respecto a la masa de reacción (disolvente y monómero o monómeros) y preferiblemente entre el 25 y el 40%.
- 5.

- A su vez, en la forma preferida de realización de la invención, que conduce a la producción de copolímeros de acrilonitrilo, tales copolímeros comprenden del 38 al 95% de acrilonitrilo expresado en términos de monómero, estando constituida la restante fracción de comonomeros por metacrilato metílico y acrilato metílico o por metacrilonitrilo, así como por ácidosulfónico o sus derivados, como por ejemplo el meta-alil-sulfonato sódico, el alilsulfonato sódico o el ácido alilsulfónico, el ácido estireno-sulfónico o sus sales, la vinilpiridina, la acrilamida y otros, pudiéndose usar tales comonomeros individualmente o en distintas combinaciones entre sí.
- 10.
- 15.

- En lo que respecta al sistema catalítico, la cantidad de agentes oxidantes puede estar comprendida entre el 0,01 y el 0,3% en peso respecto a la masa de reacción. En el caso del empleo de H_2O_2 , tal cantidad estará preferentemente comprendida entre el 0,02 y el 0,08%.
- 20.

- La cantidad de los agentes reductores puede estar comprendida entre el 0,05 y el 0,3% en peso, siempre respecto a la masa de reacción, y preferentemente entre el 0,07 y el 0,2%. En particular, empleando como agente reductor los ácidos p-cloro-benceno-sulfínico y p-tolueno-sulfínico, las cantidades preferidas, expresadas en porcentajes en peso como
- 25.
- 30.



anteriormente, están comprendidas entre el 0,03 y el 0,12%.

5. La cantidad de las sales metálicas, expresada en términos de partes por millón (ppm) de metal respecto a la masa completa de la solución (excluidos los aditivos), está comprendida, para las sales de cobre, entre 0,04 y 6 ppm y preferentemente entre 0,06 y 4 ppm.

En lo que respecta al segundo metal del par, su cantidad puede estar comprendida entre 2 y 200 ppm y preferentemente entre 3 y 20 ppm.

10. La cantidad del agente de detención de la polimerización ("stopper"), es evidentemente proporcional y está asimismo en relación con la cantidad de iones metálicos presentes, estando destinado tal agente a eliminar, y más propiamente a "secuestrar", a tales iones, desarrollando por tanto en asociación con su acción principal de detención de la polimerización una eficaz acción de separación de dichos iones metálicos del polímero producido, con el consiguiente efecto complementario, ventajoso y característico, de la invención, que se concreta en la producción de polímeros limpios y adecuados para su transformación en productos destinados particularmente a aplicaciones textiles, con elevado grado de blancura. Asimismo, tal cantidad puede estar comprendida entre el 0,001 y el 1% en peso respecto a la solución disolvente monómero, estando comprendida preferentemente entre el 0,01 y el 0,1%.

Se ha comprobado además que la adición de una parte del agente secuestrador puede efectuarse al comienzo o durante la polimerización, con el fin de regular eventualmente su marcha.

30. El procedimiento según la invención puede reali-



zarse ventajosamente en forma discontinua (por cargas) o mediante proceso continuo, con el empleo de adecuados aparatos, en los cuales pueda efectuarse la deseada secuencia de las fases propias de polimerización o copolimerización y de separación, respectivamente, de los monómeros no convertidos, respecto a una masa en la que la reacción resulta prácticamente detenida.

La característica secuencia del proceso perfeccionado según la invención, en la que una fase de polimerización promovida por un sistema catalítico particularmente activo va seguida de una detención o por lo menos de un gran refrenamiento de la reacción y por tanto de la fase de separación por destilación de la fracción no convertida del monómero o monómeros, se realiza adoptando como momento de tal detención o refrenamiento aquel en el que el grado de la conversión ha alcanzado el valor más ventajoso.

Tal valor puede seleccionarse dentro de amplios límites, teniendo en cuenta los diversos factores de conveniencia económica y de rendimiento de la producción, y teniendo en cuenta por otra parte la condición, anteriormente considerada y expuesta, según la cual el peso molecular medio obtenible desciende con la disminución de la concentración del monómero en la masa de reacción.

Generalmente, la detención de la reacción y la sucesiva separación de los monómeros convertidos se efectúan cuando la conversión ha alcanzado valores comprendidos entre el 10 y el 85% y preferentemente entre el 15 y el 75%.

Seguidamente se ofrecen algunos ejemplos de realización del proceso perfeccionado según la invención, efectuados de acuerdo con procedimientos discontinuos y conti-

6 AGO. 1969



nuos. En dichos ejemplos se hará referencia a los adjuntos dibujos esquemáticos, en los cuales:

5. La figura 1 representa en sección un equipo utilizado para la realización del proceso perfeccionado en forma continua; y

10. La figura 2 representa también esquemáticamente y en sección un dispositivo utilizado para la realización de pruebas de control de las velocidades de reacción, con el empleo de diversos sistemas catalíticos y de diversas condiciones, antes y después de la adición del agente de detención de la polimerización. El citado dispositivo puede emplearse para seguir una polimerización en toda su duración.

Ejemplo 1

15. El ejemplo que sigue representa una forma típica de realización del proceso según la invención en forma discontinua. Este ejemplo se completa con una exposición en forma de tabla de los resultados de una serie de pruebas efectuadas variando la naturaleza y composición de los componentes metálicos del sistema catalítico, las temperaturas y otras condiciones.

20. En un reactor de acero inoxidable de 20 litros de capacidad, provisto de agitador, termómetro, refrigerante de reflujo, tubo para la entrada de nitrógeno y camisa de enfriamiento por la que circula agua termostatzada, se cargan a temperatura ambiente 5,64 kg de acrilonitrilo, 0,36 kg de acrilato de metilo (AM) y 9 kg de N,N'-dimetilformamida (DMF) de conductibilidad específica de 0,2 μ S (microsiemens).

25. Las concentración de los monómeros en DMF resulta del 40% y la relación entre acrilonitrilo y acrilato de metilo de 94 a 6.

30.

6 AGO. 1969

El pH de la mezcla colocada en el reactor se establece en 2,7 mediante adición de 20 g de solución acuosa de ácido nítrico al 30%. Durante 20 minutos se mantiene la mezcla bajo nitrógeno y después se pone la temperatura a 25°C y se añaden 20,7 g de H₂O₂ al 33% (0,0455% de H₂O₂ puro sobre la masa) y 12 g de ácido p-clorobencenosulfínico (0,08% sobre la masa); después de 10 minutos se añaden 30 cm³ de solución en DMF del catalizador metálico preparado como sigue.

En un matraz de 100 cm³ se dispone 1 g de SO₄Fe. 7H₂O, se añaden 1,25 cm³ de solución al 1% en H₂O de SO₄Cu. 5H₂O y 1,2 cm³ de PO₄H₃ al 85%, se agita y se lleva a 100 cm³. Tal adición corresponde a 4 ppm de Fe metálico y a 0,06 ppm aproximadamente de Cu metálico sobre la masa.

Después de la adición del catalizador metálico, la temperatura en el reactor sube a 28°C y se mantiene a este valor haciendo circular agua termostaticada a una temperatura de 25°C en la camisa del reactor. Después de 6 horas de reacción se obtiene una solución viscosa que contiene 3,2 kg de copolímero de acrilonitrilo con acrilato de metilo (conversión de los monómeros cargados = 53,4%).

Se detiene mediante adición de 30 cm³ de solución al 5% en DMF de nitrato del ácido etileno-diamino-tetracético (EDTAN), igual al 0,01% sobre la masa (solución).

Se detiene inmediatamente la reacción y se obtiene una solución viscosa, limpia y absolutamente incolora. El nitrato del ácido etileno-diaminotetracético $\overline{[(HOOCCH_2)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2COOH)_2] \cdot NO_3H}$ se prepara mezclando 73 g de ácido etileno-diamino-tetracético con 189 g de NO₃H al 30%, añadiendo 200 cm³ de agua y calentando a 80-90°C hasta una completa disolución. Por enfriamiento cristaliza el nitrato del ácido etile-



no-diamino-tetracético que, separado de las aguas de cristalización por filtración, se disuelve en DMF destilada y se emplea como tal sin ulteriores purificaciones (rendimiento de la preparación, 95%). El análisis del producto ha dado un contenido en ácido nítrico de $\sim 1,2$ moles por mol de EDTA. La sustancia funde con descomposición a $122-124^{\circ}\text{C}$ y se hidroliza con facilidad por calentamiento en agua.

Del producto de polimerización se separan los monómeros no reaccionados mediante destilación.

10. La viscosidad inherente ($V_i = \frac{\ln V_r}{c}$) (medida en una solución al 0,5% de polimero en DMF) antes de la destilación de los monómeros, resulta ser de 1,69 y después de la destilación de aquellos de 1,70, siendo la concentración de los sólidos del 20,5%.

15. En una polimerización efectuada de manera análoga y en los mismos aparatos de la prueba expuesta, no se añadió el "stopper" EDTAN antes de la destilación de los monómeros, obteniéndose una viscosa de color amarillo rojizo cuya viscosidad inherente fue de 1,67, mientras que después de la destilación era de 1,42.

20. En la tabla se indican los datos resumidos de algunas pruebas efectuadas en el mismo equipo descrito, empleando DMF como disolvente del ACN - AM (relación 94/6), y realizadas con variación de la naturaleza y composición del catalizador metálico, temperatura, etc.

25.

-16- Pro



Prueba nº	Concentración monómeros %	H ₂ O ₂ %	Acido p-clo- roben- eno- sulfi- nico %	Metales		Temper. °C	pH	Conversión monómeros %	"Stopper" de EDTA, %	V _i del polif- mero obteni- do antes de la adición del "stopper"	Duración horas
				P.P.M.	P.P.M.						
3	32,5	0,041	0,08	Hg ⁺⁺ -14	Cu ⁺⁺ -0,06	40	2,8	45	0,01	1,45	6
4	32,5	0,041	0,08	Pb ⁺⁺ -12,5	Cu ⁺⁺ -0,06	40	2,8	34,5	0,01	1,53	6
5	32,5	0,041	0,08	Ce ⁺⁺⁺ -6,3	Cu ⁺⁺ -0,06	25	2,7	46	0,01	1,6	6
6	32,5	0,041	0,08	Co ⁺⁺ -10	Cu ⁺⁺ -0,06	30	2,7	37,5	0,01	1,7	6
7	32,5	0,041	0,08	Fe ⁺⁺ -4	Cu ⁺⁺ -0,06	20	2,7	16	0,01	1,68	3
8	32,5	0,041	0,08	Fe ⁺⁺ -4	Cu ⁺⁺ -0,06	30	2,7	24	0,01	1,55	3
9	32,5	0,041	0,08	Fe ⁺⁺ -4	Cu ⁺⁺ -0,06	40	2,7	32,5	0,01	1,4	3
10	32,5	0,041	0,08	Fe ⁺⁺ -4	Cu ⁺⁺ -0,06	50	2,7	40	0,01	1,2	3
11	38	0,06	0,13	Fe ⁺⁺ -8	Cu ⁺⁺ -0,12	28	2,9	41,3	0,05	1,18	3

Prueba nº	Concentración monómeros %	H ₂ O ₂ %	Acido p-clo roben ceno- sulfi- nico %	Metales		Tempe °C
				P.p.m.	P.p.m.	
3	32,5	0,041	0,08	Hg ⁺⁺ -14	Cu ⁺⁺ -0,06	40
4	32,5	0,041	0,08	Pb ⁺⁺ -12,5	Cu ⁺⁺ -0,06	40
5	32,5	0,041	0,08	Ce ⁺⁺⁺ -6,3	Cu ⁺⁺ -0,06	25
6	32,5	0,041	0,08	Co ⁺⁺ -10	Cu ⁺⁺ -0,06	30
7	32,5	0,041	0,08	Fe ⁺⁺ -4	Cu ⁺⁺ -0,06	20
8	32,5	0,041	0,08	Fe ⁺⁺ -4	Cu ⁺⁺ -0,06	30
9	32,5	0,041	0,08	Fe ⁺⁺ -4	Cu ⁺⁺ -0,06	40
10	32,5	0,041	0,08	Fe ⁺⁺ -4	Cu ⁺⁺ -0,06	50
11	38	0,06	0,13	Fe ⁺⁺ -8	Cu ⁺⁺ -0,12	28

-16- PWS



Temper. °C	pH	Conversión monómeros %	"Stopper" de EDTAN, %	V _i del polí- mero obteni- do antes de la adición del "stopper"	Duración horas
40	2,8	45	0,01	1,45	6
40	2,8	34,5	0,01	1,53	6
25	2,7	46	0,01	1,6	6
30	2,7	37,5	0,01	1,7	6
20	2,7	16	0,01	1,68	3
30	2,7	24	0,01	1,55	3
40	2,7	32,5	0,01	1,4	3
50	2,7	40	0,01	1,2	3
28	2,9	41,3	0,05	1,18	3



La viscosidad (V_i) del polímero, después de la adición del "stopper" no es sensiblemente distinta de las obtenidas antes de la adición de tal sustancia.

Ejemplo 2

5. Se cargan en el reactor descrito en el ejemplo 1, 3,864 kg de acrilonitrilo destilado, 0,294 kg de acrilato de metilo destilado, 0,042 kg de alilsulfonato sódico cristalizado a partir del alcohol etílico (enlaces dobles, 99,5%) y 10,8 kg de sulfóxido dimetílico destilado de conductibilidad específica de $0,5 \mu S$. La concentración de los monómeros resulta del 28% y la relación entre los mismos es la siguiente: acrilonitrilo = 92; acrilato de metilo = 7; alilsulfonato sódico = 1. Se hace pasar por el reactor una ligera corriente de nitrógeno y se lleva la temperatura de la mezcla a $50^{\circ}C$ mediante circulación de agua termostatzada en la camisa del reactor. Se añaden 20,7 g de agua oxigenada al 33% en peso (0,0455% sobre la masa) y 12 g de ácido p-clorobencenosulfónico (0,08% sobre la masa); después de 10 minutos bajo agitación en corriente de nitrógeno, se añaden 60 cm^3 de una solución acuosa que contiene un 1,1% de sulfato ferroso heptahidrato y un 0,0125% de sulfato de cobre pentahidrato. Tal adición corresponde a 8 ppm de hierro metálico y 0,12 ppm aproximadamente de cobre metálico respecto a la masa. El pH de la mezcla era de 4 aproximadamente. Se pone bajo vacío el reactor (100 mm) de mercurio de vacío residual) y se mantiene la temperatura de reacción en $52-54^{\circ}C$ mediante disminución progresiva de la temperatura del agua de enfriamiento que circula por la camisa del reactor.

20. Después de dos horas de reacción se suprime el vacío y se interrumpe aquella mediante adición de 120 cm^3 de so-



lución al 5% de sulfato del ácido etileno-diamino-tetracético (EDTAS) en DMSO (para su preparación, veasé ejemplo 3), correspondiente al 0,04% en peso sobre la masa. Se agita entonces durante 15 minutos. El producto de reacción se presenta

5. limpio y prácticamente incoloro. Una muestra sometida a análisis resulta contener el 19,6% de polímero y el 8,38% de monómeros no reaccionados. La conversión es del 70%, con una productividad de 98 g de polímero por hora y por kilogramo de mezcla. La viscosidad inherente del polímero antes de la

10. destilación del monómero es de 1,66.

A la masa restante contenida en el reactor se añaden 3 kg de DMSO y se destilan los monómeros no reaccionados. Se obtiene una solución viscosa que contiene el 21% de polímero aproximadamente el 0,15% de monómeros no reaccionados, adecuada para la producción de fibras, películas, etc.

15.

La viscosidad inherente, después de la destilación de los monómeros es de 1,66.

Tal solución viscosa es hilada en baños acuosos, obteniéndose hilos de óptimas cualidades mecánicas y dotados de un alto grado de blancura.

20.

Ejemplo 3

En el equipo descrito en el ejemplo 1 se cargan 5,2 kg de ACN, 0,8 kg de metacrilonitrilo y 9 kg de DMF de conductibilidad de 0,2 μ S. Se lleva la temperatura de la mezcla a 15°C mediante circulación de salmuera y se añaden 30 g

25. de H₂O₂ al 33% (0,066% sobre la masa) y 18 g de ácido p-clo-robencenosulfínico (0,12% sobre la masa) después de haber establecido el pH de la solución en 3 con 20 g de ácido p-tolueno-sulfónico.

30. Después de 10 minutos de agitación a 15° bajo nitré-



geno, se añaden 60 cm³ de la mezcla catalítica metálica preparada en DMF, como en el ejemplo 1.

5. Después de 2 horas de reacción, se lleva la temperatura a 20°C y se mantiene a este valor durante 2 horas. Después de 4 horas de reacción, la temperatura se lleva a 25°C y se mantiene en este valor durante otras 2 horas. Después de 6 horas completas de reacción, se añaden 3 g de sulfato del ácido etileno-diamino-tetracético (0,02% sobre la masa), preparado como sigue: se mezclan 500 g de H₂O con 98 g de SO₄H₂ concentrado (96%) y se añaden 36,5 g de ácido etileno-diamino-tetracético. Se calienta con ebullición hasta una completa disolución. Mediante enfriamiento cristaliza un sólido blanco que, después de su secamiento, pesa 99,5 g. La mezcla de polimerización que se presenta amarillo oscuro, después de la adición del EDTAS queda limpia e incolora. Se obtiene una solución viscosa que contiene 3,4 kg de monómeros no reaccionados y 2,6 kg de polímero de viscosidad inherente de 1,35. La conversión de monómero en polímero es del 43,3%. Los monómeros no reaccionados son destilados directamente en el equipo de polimerización añadiendo durante la destilación 4 kg de DMF. Al final de la destilación se obtiene una solución viscosa de color claro, con el 21,5% de polímero que contiene menos del 0,2% de monómeros no destilados. La viscosidad inherente del polímero es de 1,37.

25. Ejemplo 4

30. El ejemplo que sigue representa una típica forma de realización del proceso en forma continua. Tal forma se efectúa empleando un equipo como el representado en la figura 1 y constituido por una columna de vidrio Pyrex de cinco compartimientos M₁-R₁-R₂-R₃-M₂, individualmente encaminados y



- en cuyo interior se disponen cinco rotores cilindricos aleteados y perforados a la altura de 2 cm del disco superior, G_1 , G_2 - G_3 - G_4 - G_5 , montados en un solo árbol de agitación de acero inoxidable (a), cinco termómetros T_1 - T_2 - T_3 - T_4 - T_5 , cinco tubos de paso de la masa de polimerización S_1 - S_2 - S_3 - S_4 - S_5 , regulados de manera que contengan en M_1 375 g y en R_1 - R_2 - R_3 y M_2 1000 g de masa de polimerización, tres tubos extractores para la retirada de muestras, C_1 - C_2 - C_3 , dos tubos para la entrada de nitrógeno y de solución "stopper", respectivamente, en M_2 , y un tubo de degasificación de M_1 .

- Tal equipo se completa evidentemente con adecuados recipientes para las diversas mezclas a continuación descritas y para la solución del agente de detención de la polimerización, con bombas dosificadoras para la alimentación dosificada de las citadas mezclas y soluciones, con medios de extracción y recogida de la masa polimerizada, así como con dispositivos termostáticos a cuyo servicio se disponen las bombas de circulación del agua de refrigeración, al objeto de mantener los ambientes de reacción a las temperaturas deseadas.

- Tales medios y dispositivos auxiliares no se representan en el dibujo ni son descritos ulteriormente por cuanto son ampliamente conocidos en la correspondiente técnica.

- Se cargan 42 g/h de mezcla "A", que tiene la siguiente composición: 0,3 g de ácido p-cloro-benceno-sulfínico (0,08% sobre la masa), 0,75 g de una solución en dimetilformamida que tiene la siguiente composición (en peso): 1% $SO_4Fe \cdot 7H_2O$, 0,0125% de $SO_4Cu \cdot 5H_2O$ y 2% aproximadamente de PO_4H_3 al 85%, correspondiente a 4 ppm de hierro metálico y 0,06 ppm de cobre metálico sobre la masa; 41,76 g de dimetilformamida destilada, 0,04 g de ácido nítrico al 30%; 332,15 g/h de mezcla "B", de



la siguiente composición: 113,34 g de acrilonitrilo destilado, 8,53 g de acrilato de metilo destilado, 209,45 g de dimetilformamida destilada, 0,3 g de ácido nítrico al 30% y 0,525 g de agua oxigenada al 33% en volumen (correspondiente al 0,0455% sobre la masa). El pH de ésta es de 2,8.

5.

Se introducen tales mezclas por medio de bombas dosificadoras en el mezclador M_1 y se mantienen a una temperatura de 20°C con agitación, en atmósfera de gas inerte.

10.

La masa permanece 60 minutos y luego, por medio del tubo de descarga S_1 , pasa a la primera fase de la reacción R_1 , donde permanece durante 160 minutos a la temperatura de 26°C (la viscosidad inherente del polímero producido es de 1,47 y el rendimiento de conversión de los monómeros corresponde al 16%). Luego para la masa polimerizada, por medio del tubo de

15.

descarga S_2 , a la segunda fase de reacción R_2 , donde permanece durante 160 minutos a la temperatura de 28°C (la viscosidad inherente del polímero es de 1,46 y el rendimiento de conversión de los monómeros corresponde al 36%), pasando luego, por medio del tubo de descarga S_3 , a la tercera fase de

20.

reacción R_3 , donde permanece durante 160 minutos a la temperatura de 30°C (la viscosidad inherente del polímero es de 1,47 y la conversión de los monómeros corresponde al 53%) y luego, a través del tubo de descarga S_4 , la masa polimerizada es llevada al mezclador M_2 y sometida a la reacción de

25.

detención mediante una solución al 1% de nitrato del ácido etileno-diamino-tetracético en dimetilformamida destilada, enviada a M_2 por medio de una bomba dosificadora a razón de 37,5 g/h, correspondiente al 0,01% de EDTAN sobre la masa.

30.

La masa clara y polimerizada, ya detenida su reacción, se descarga de manera continua a través del tubo de descarga S_5 y



envía a la destilación de los monómeros.

Después de la destilación de los monómeros, la viscosidad inherente es de 1,48.

- Como completamiento de cuanto queda descrito, se expone, siempre en forma tubular, el resultado de cierto número de pruebas entre las más significativas de las velocidades de reacción en diversas condiciones. Tales pruebas se han desarrollado utilizando un equipo como el esquemáticamente representando en la figura 2, constituido por dos probetas de vidrio Pyrex (43 mm de diámetro y 305 mm de altura) enca-
10. misadas y sumergidas en un termostato, provistas de agitadores de ancla (A_1 y A_2), tubos para la entrada y salida del nitrógeno, termómetros comunes ($t^{\circ}(1)$ y $t^{\circ}(2)$) y termómetros de resistencia enlazados por medio de los circuitos RS_1 y RS_2 a dos lados de un puente de Weathstone cuyas señales son registradas por un registrador gráfico (R_1).

- En la primera probeta (R) se cargan 200 g de una mezcla constituida por 56 g de ACN, 4 g de metacrilato de metilo y 140 g de DMF de conductibilidad específica igual a
20. $0,2 \mu S$. En la segunda probeta (S) se cargan 200 g de DMF pura.

El conjunto se halla dispuesto para efectuar pruebas de velocidad de polimerización en función de la temperatura y de los catalizadores empleados.

- A tal objeto, se opera del siguiente modo: se lleva la temperatura del conjunto (probetas y termostato) al
25. valor deseado. Cuando todo el sistema está en equilibrio y el registrador no registra ninguna señal, se añaden los catalizadores a la probeta R aplicando al mismo tiempo vacío en la camisa de la misma. Aumenta la temperatura de R y de este aumento es registrado por un tiempo prefijado por el registra-
30.



dor gráfico (en general, se regula el aparato de manera que registre aumentos de temperatura de 0,5°C, correspondientes a una desviación gráfica de 40 mm aproximadamente).

5. Después de la medición, se suprime el vacío en la camisa de la probeta R y se refiere la temperatura de la misma al valor del patrón (probeta S), haciendo circular aire enfriado por la camisa de R. A intervalos de tiempo prefijados se efectúan sucesivas mediciones de velocidad, empleando la misma técnica.

10. La acción de los "stoppers" de polimerización se determina efectuando mediciones de velocidad a las distintas conversiones finales deseadas, antes y después de la adición de los mismos. La velocidad de polimerización, que expresamos en gramos de polímero producidos por minuto, referidos a

15. 1000 g de mezcla, se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$v_p = \frac{M \times h \times c}{17,3 \times 83,5 \times t}$$

20. en la que v_p es la velocidad de polimerización, M es el peso molecular del ACN, h la altura del punto más alto del registro (en milímetros), c la cantidad de calor (Kcalorías/grado) para aumentar 1°C la temperatura de R (que contiene a la mezcla), 17,3 es el calor de polimerización del ACN (Kcal/mol), t es el tiempo de la medición en minutos (en general, el tiempo de medición debe ser tal que la temperatura de R aumente de 0,5 a 0,8° como valor máximo) y 83,5 es la altura en milímetros del máximo correspondiente a la elevación de la temperatura de R en 1°C.

25. Siguiendo esta técnica, se efectúan varias pruebas, que se agrupan en la siguiente tabla. En cada prueba se varían las condiciones características del proceso, como se observa

en dicha tabla. En las tres primeras pruebas se usaron el nitrato de hierro y luego, por orden, el acetato, el fosfato y el bencenosulfonato.

El cobre se usó en distintas formas, como el nitrato, fosfato, etc.

5.

TABLA B

Prueba n°	Concentra- ción oxida- nte, % en peso (a)	Concentra- ción reduc- tor, % en peso (b)	Concentra- ción monó- mero, % en peso	Metales	
				ppm Fe ⁺⁺	ppm Cu ⁺⁺
1	0,2	0,3	35	200	-
2	0,2	0,15	35	200	-
3	0,15	0,1	30	-	4
4	0,25	0,1	25	4	0,06
5	0,2	0,2	30	4	0,06
6	0,15	0,08	35	8	4

(Prueba 1) a = peróxido de laurilo; b = sacarosa; c = EDTAS

(Prueba 2) b = ácido L-ascórbico; a y c, como en la prueba 1.

(Prueba 3) a = peróxido de laurilo; b = ácido p-toluenosulfónico; c = como en la prueba 1.

(Prueba 4) a = $C_6H_{11}SO_2OOCCH_3$ (acetilciclohexanosulfonilperóxido); b = ácido alfa-hidroxi-2-furanometanosulfónico ($C_5H_6O_4S$ sal sódica); c = fosfato del ácido etilendiaminotetracético (EDTAP)

(Prueba 5) a = persulfato amónico; b = ácido cinnámico-4-sulfónico; c = cloruro del ácido etilendiaminotetracético (EDTACL).

(Prueba 6) a = sulfato amónico; b = ácido p-clorobencenosulfónico; c = EDTAN



-25- Biv

T °C	pH	Conversión monómeros %	Duración horas	"Stopper" % (c)	Velocidad de polimerización F/minuto	
					Antes de la adición del "stopper"	Después de la adición del "stopper"
30	2,2	38	5	0,5	0,4	0,04
30	2,3	44	5	0,5	0,41	0,038
25	3	78,5	15	0,01	0,25	0,01
5	4	48	5	0,01	0,45	0,05
35	3	45	5	0,01	0,42	0,045
25	2	50	2	0,05	1,45	0,05

TABLA B

Prueba nº	Concentra- ción oxidan- te, % en peso (a)	Concentra- ción reduc- tor, % en peso (b)	Concentra- ción monó- mero, % en peso	Metales		T °C
				ppm Fe ⁺⁺	ppm Cu ⁺⁺	
1	0,2	0,3	35	200	-	30
2	0,2	0,15	35	200	-	30
3	0,15	0,1	30	-	4	25
4	0,25	0,1	25	4	0,06	5
5	0,2	0,2	30	4	0,06	35
6	0,15	0,08	35	8	4	25

(Prueba 1) a = peróxido de laurilo; b= sacarosa; c = EDTAS

(Prueba 2) b = ácido l-ascórbico; a y c, como en la prueba 1.

(Prueba 3) a = peróxido de laurilo; b = ácido p-toluenosulfónico; c =

(Prueba 4) a = $C_6H_{11}SO_2OOCOCH_3$ (acetilciclohexanosulfonilperóxido); b =
c = fosfato del ácido etilendiaminotetracético (EDTAP)

(Prueba 5) a = persulfato amónico; b = ácido cinnámico-4-sulfónico; c =

(Prueba 6) a = sulfato amónico; b = ácido p-clorobencenosulfónico; c =

-25- Bis



T °C	pH	Conversion monómeros %	Duración horas	"Stopper" % (c)	Velocidad de polimerización g/minuto	
					Antes de la adición del "stopper"	Después de la adición del "stopper"
30	2,2	38	5	0,5	0,4	0,04
30	2,3	44	5	0,5	0,41	0,038
25	3	78,5	15	0,01	0,25	0,01
5	4	48	5	0,01	0,45	0,05
35	3	45	5	0,01	0,42	0,045
25	2	50	2	0,05	1,45	0,05

so; c= como en la prueba 1.

xido); b = ácido alfa-hidroxi-2-furanometansulfínico ($C_5H_6O_4S$ sal sódica);

(EDTAP)

rico; c= cloruro del ácido etilendiaminotetracético (EDTACL).

so; c = EDTAN



Como se ve por la tabla, la acción de los "stoppers" es muy enérgica; en efecto, las velocidades de polimerización después de la adición de aquellos, en las diversas pruebas se reduce en medida muy elevada.

5. Se han efectuado investigaciones en la literatura técnica sobre el nitrato, cloruro y fosfato del ácido etileno-diaminotetracético y de tales investigaciones se desprende que tales sales no han sido descritas nunca, por lo que han de considerarse como productos nuevos.

10.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que la presente invención es susceptible de modificaciones de detalle en cuanto no alteren sustancialmente

15.

sus principios fundamentales. También ha de señalarse que la presente invención corresponde a una solicitud de patente presentada en Italia, con fecha 6 de agosto de 1.968, número 19879 A/68, acogiendo por lo tanto a los beneficios que establecen los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo

20.

que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: Procedimiento para la producción de (co)poliacrilonitrilo, caracterizándose por lo siguiente:

25.

1.- Procedimiento para la producción de (co)poliacrilonitrilo, mediante polimerización o copolimerización en solución en un disolvente orgánico polar, caracterizado porque la reacción es favorecida y continuada en presencia de un sistema catalítico del tipo redox, que incluye por lo menos un peróxido, por lo menos un agente reductor y por lo menos un compuesto de un metal, siendo detenida o por lo menos

30.



5. fuertemente refrenada tal reacción mediante la adición de un agente de detención soluble en el citado disolvente orgánico polar y que desarrolla una acción secuestradora respecto al metal o metales comprendidos en dicho sistema catalítico, y porque los monómeros no convertidos son separados de la masa reaccionada después de que la reacción ha sido detenida o por lo menos fuertemente refrenada por efecto de dicha adición del agente de detención soluble.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en el citado sistema catalítico se incluyen un par de metales, uno de ellos constituido por cobre y el otro por hierro o cerio, hallándose presentes dichos metales en forma de su sal soluble en el referido disolvente orgánico polar.
15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la cantidad de sales metálicas, expresada en términos de partes por millón de metal respecto a la masa de reacción, en lo que respecta al cobre está comprendida entre 0,04 y 6 y preferentemente entre 0,6 y 4 ppm, y entre 2 y 200 y preferentemente entre 3 y 20 ppm en lo que se refiere al
20. segundo metal del citado par.
25. 4.- Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en el mencionado sistema catalítico se encuentra comprendido, como peróxido, un peróxido orgánico o inorgánico, como el peróxido de hidrógeno o un persulfato.
30. 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la cantidad del peróxido está comprendida entre el 0,01 y el 0,3% en peso respecto a la masa de reacción.
- 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 4 y 5



caracterizado porque el peróxido de hidrógeno está presente en cantidad comprendida entre el 0,02 y el 0,08%.

5. 7.- Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el referido sistema catalítico contiene un agente reductor constituido por un ácido sulfinico o por sacarosa o por el ácido ascórbico.

10. 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el citado agente reductor se encuentra presente en cantidad comprendida entre el 0,05 y el 0,3% y preferentemente entre el 0,07 y el 0,2% en peso respecto a la masa de reacción.

15. 9.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el agente reductor es el ácido p-cloro-bencenosulfínico o el ácido p-toluenosulfínico, preferentemente en cantidad comprendida entre el 0,08 y el 0,12% respecto a la masa de reacción.

20. 10.- Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el agente de detención de la polimerización está constituido por una sal, soluble en el citado disolvente orgánico polar, del ácido etileno-diamino tetracético, como el nitrato, el sulfato, el fosfato y el cloruro de dicho ácido.

25. 11.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el referido agente de detención se emplea en cantidad comprendida entre el 0,001 y el 1% y preferentemente entre el 0,01 y el 0,1% en peso respecto a la masa de reacción.

30. 12.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el agente de detención es introducido en parte en la masa de reacción, antes o durante la polimeriza-



ción.

5. 13.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque como disolvente orgánico polar se emplean la dimetilformamida, el sulfóxido dimetílico y la dimetilacetamida.
10. 14.- Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque la reacción es favorecida y continuada a temperaturas constantes o variables comprendidas entre 0 y 60°C y preferentemente entre 25 y 55°C.
15. 15.- Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque la reacción es favorecida en una solución de acrilonitrilo monómero o bien de acrilonitrilo junto con otros monómeros, respecto a los cuales el acrilonitrilo representa por lo menos el 88% en peso, a una concentración del monómero o monómeros comprendida entre el 10 y el 60% y preferentemente entre el 25 y el 40% en peso, respecto a toda la masa de reacción.
20. 16.- Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque la solución del monómero o de los monómeros en el referido disolvente orgánico polar se lleva y mantiene a un pH comprendido entre 1,5 y 5 y preferentemente entre 2,5 y 4,5.
25. 17. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque la detención de la polimerización se efectúa cuando el valor de la conversión está comprendido entre el 10 y el 85% y preferentemente entre el 15 y el 75%.
30. 18.- Procedimiento para la producción de (co)poliacrilonitrilo, tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.



Esta Memoria consta de treinta hojas escritas a máquina por una sola cara,

Madrid,

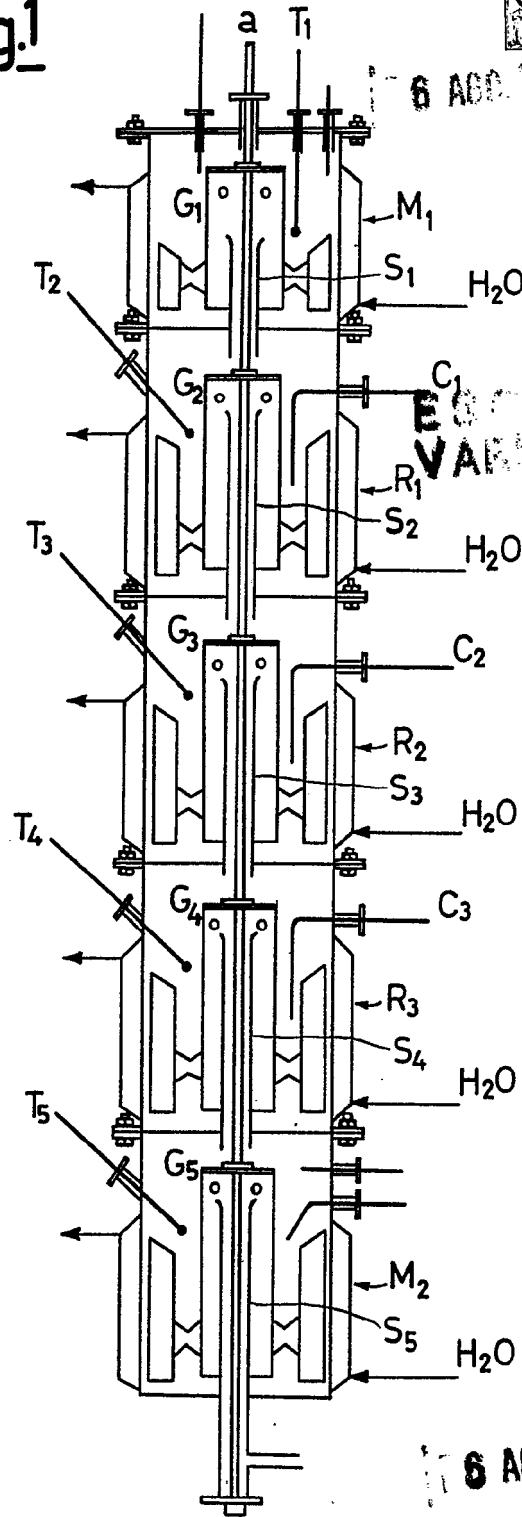
6 AGO. 1969
SNIA VISCOSA SOCIETA' NAZIONALE
INDUSTRIA APPLICAZIONI VISCOSA, S.p.A.

J. GOMEZ GONZALEZ
P. p. Firmado en el día 6 de AGO. 1969

7327



Fig.1

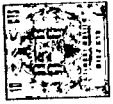


6 AGO. 1907

ES
VAR

6 AGO. 1907

A. G. G.

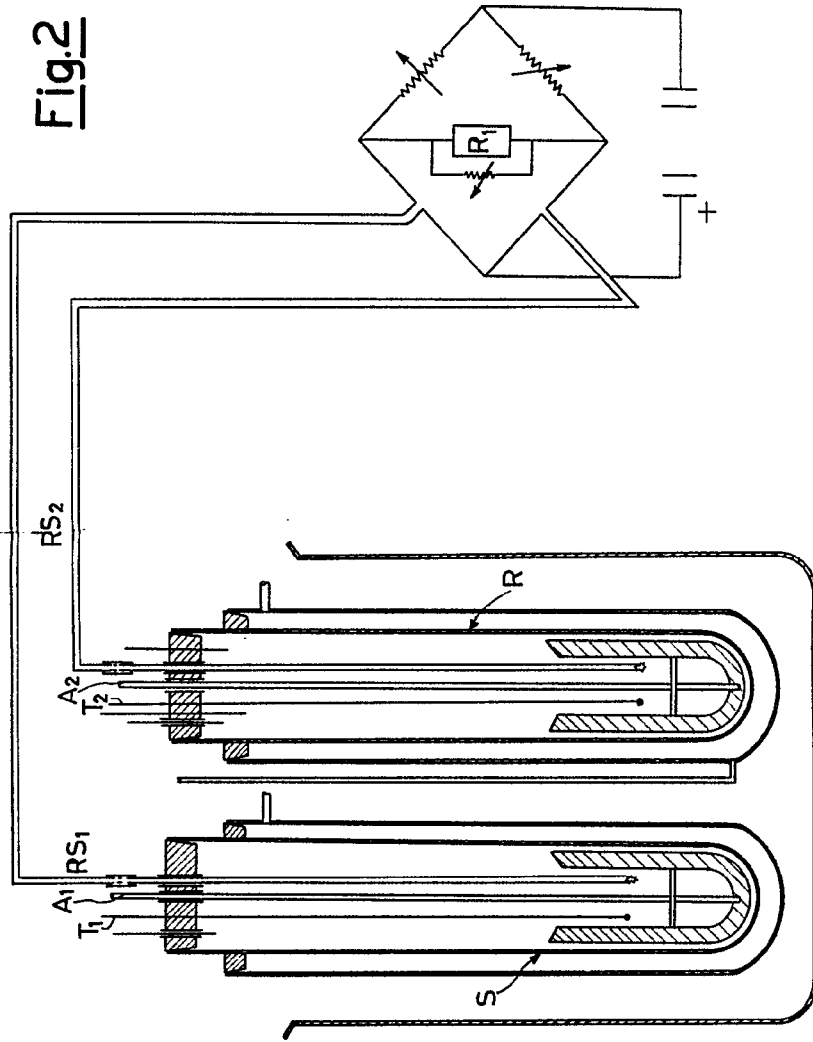


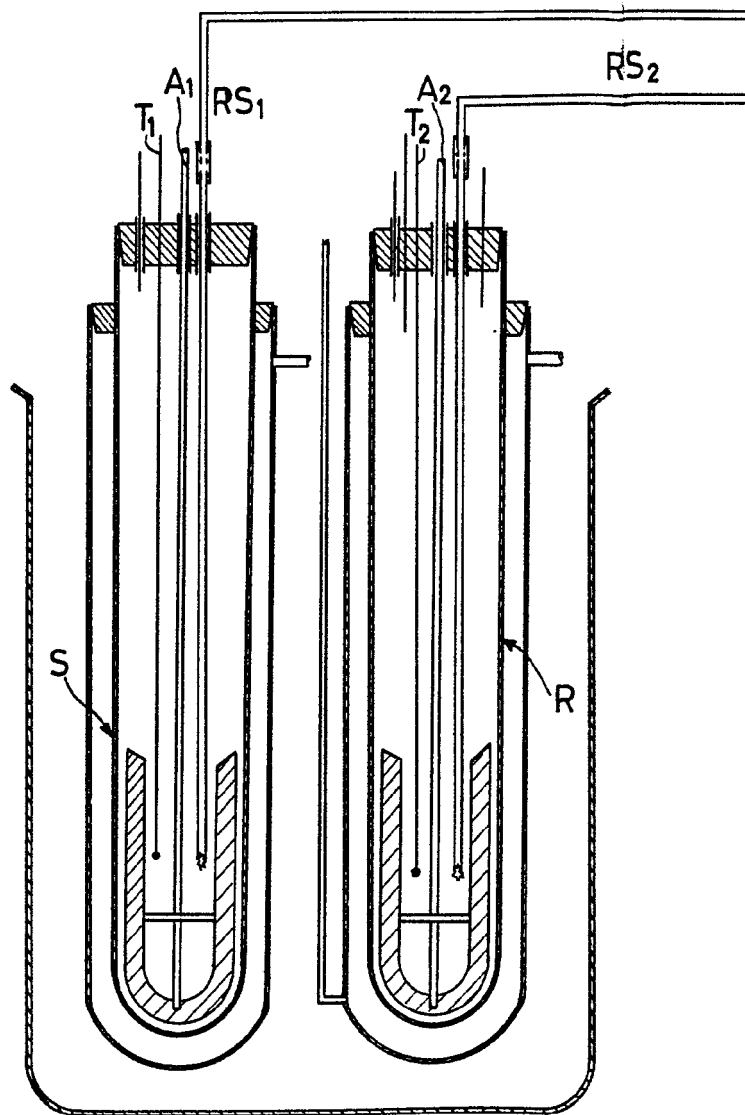
6 100 1000

ES
VA

1 60
PUBB.

Fig.2



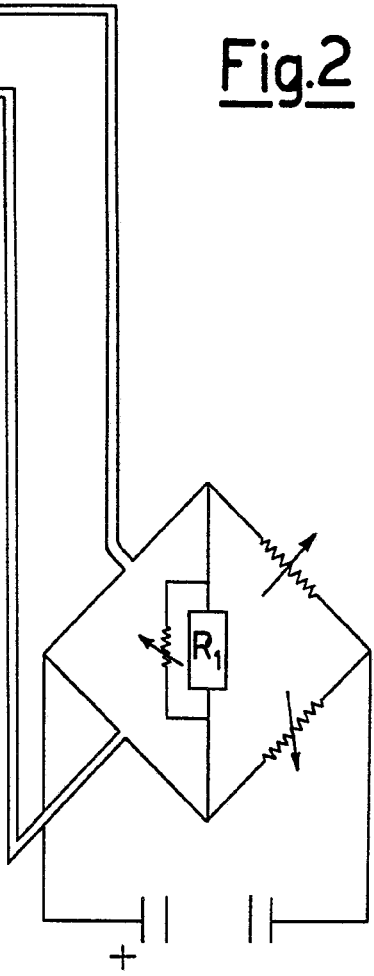




6 JUN 1967

52

Fig.2



ES
VAR

TO ACC. 1033
J. GAMES
P.O. BOX 1033