



371868

371868

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>C-08</u>
SUBCLASE <u>F</u>

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

DE UNA PATENTE DE INVENCION POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA
A FAVOR DE AKU N.V. DE NACIONALIDAD HOLANDESA, RESIDENTE
EN ARNHEM Velperweg, 76 PAYS BAS.

s o b r e

PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION DE ACRILONITRILLO

POOR
QUALITY



El presente invento se refiere a un procedimiento de polimerización de acrilonitrilo y de manera mas particular al procedimiento de producción de una solución hilable de poliacrilonitrilo en un disolvente orgánico, a la solución hilable así producida y a las fibras, filamentos y películas fabricadas a partir de dicha solución hilable.

En la descripción que sigue, se entiende por poliacrilonitrilo tanto el homopolímero de acrilonitrilo como los copolímeros que contiene, en peso, por lo menos el 85 por ciento de acrilonitrilo, del 0 a 10% del otro comonomero etilénicamente no saturado y del 0 al 5 por ciento de un comonomero etilénicamente no saturado mejorando las propiedades tintoreas.

Dada la importancia comercial de las fibras poli-
acrilicas en el campo textil, se ha ideado un gran número de procedimientos para la preparación de las soluciones de hilatura.

En los procedimientos más antiguos, de los cuales todavia algunos son aplicados intensamente en la industria, se prepara el poliacrilonitrilo por polimerización de acrilonitrilo en suspensión acuosa en presencia de catalizadores redox, Se separa el poliacrilonitrilo así obtenido, y se disuelve a continuación en un disolvente adecuado, para obtener una solución hilable de poliacrilonitrilo.

Otra tecnica mas reciente a la cual se refiere el presente invento consiste en efectuar directamente la polimerización del acrilonitrilo en presencia del disolvente utilizando para la hilatura, lo que representa una simplificación y una economia de explotación evidentes con relación a los procedimientos de polimerización en emulsión acuosa.



Los procedimientos que aplican esta nueva técnica tienen en común uno o varios de los siguientes puntos:

- 5.- a) El acrilonitrilo es copolimerizado con compuestos etilénicamente saturados, como por ejemplo ésteres acrílicos y/o metacrílicos, del acetato de vinilo, del estireno, etc. así como con otros comonómeros destinados a mejorar las propiedades tintóreas de la fibra y que son receptores con respecto a los colorantes ácidos (por ejemplo la vinilpiridina) o con respecto a los colorantes básicos (por ejemplo el ácido estireno-sulfónico, el ácido alil- o metalil-sulfónico, etc.);
- 10.- b) La copolimerización se efectúa en presencia de disolventes de los cuales los más importantes son soluciones acuosas concentradas de cloruro de zinc o de sulfocianuro de sodio
- 15.- o disolventes orgánicos como el dimetilsulfóxido, la dimetilacetamida y la dimetilformamida;
- 20.- c) La copolimerización se efectúa en presencia de catalizadores de tipos radicales (compuestos hidrogenados, peróxidos orgánicos y minerales, persulfatos, peróxido de hidrógeno, etc.) o del tipo aniónico (derivados organometálicos de metales alcalinos, cianuro de sodio, fosfina, etc.)
- 25.- d) El peso molecular de poliacrilonitrilo puede ser regulado por medio de reguladores de cadena como los etil-, t-butil- y dodécilmercaptanos, tiurea, disulfuro dixántogenato, ácido tioglicólico, etc.
- e) La temperatura de polimerización está compuesta en el intervalo de -80 a + 150°C e incluso más allá.

Según la razón monómero/disolvente en el medio de reacción, se distingue:

- 30.- - La polimerización en solución, cuando la cantidad de disol-



vente es suficiente para disolver el poliacrilonitrilo formado en el curso de la polimerización.

- La polimerización en suspensión, cuando dicha cantidad de disolvente es insuficiente.

- 5.- A título de ejemplo, cuando se utiliza la dimetilformamida como disolvente, la polimerización se efectúa en solución cuando la relación acrilonitrilo (en abreviatura AN) /dimetilformamida (en abreviatura DMF) es inferior a 0,76 (en moles) o a 0,55 (en pesos) se opera en suspensión cuando esta razón es superior a estos dos valores.
- 10.-

La polimerización en solución presenta el inconveniente de que la viscosidad aumenta con rapidez con el peso molecular y con la concentración del poliacrilonitrilo; esta es la razón por la que se detiene generalmente la polimerización en solución, cuando la concentración de poliacrilonitrilo alcanza como máximo el 25 por ciento por peso. Otro inconveniente, debido a la débil concentración de monómeros, es la débil velocidad de reacción, lo cual hace necesario un tiempo de polimerización de 25 a 50 horas (véanse patentes alemanas 1.052.687 y 1.163.027).

15.-

20.-

Por el contrario, en la polimerización en suspensión, en la que se opera en presencia de una gran cantidad de monómeros, la velocidad de polimerización es mucho más grande y varía de algunos minutos a algunas horas. Sin embargo, el riesgo de gelificación del medio de polimerización es grande y sucede que este gelifica ya a una concentración en polímero tan débil como el 6 por ciento (véase la patente americana nº 2.528.710). Mediante ciertas precauciones, es posible sin embargo, impulsar la polimerización hasta aproximadamente el 20 por ciento por peso de poliacrilonitrilo (vease la patente americana nº 2.528.710) la patente británica nº

25.-

30.-,



1.095.749, la solicitud holandesa 6.506.295, y la patente belga 666.121.

- La polimerización en suspensión es más interesante por lo tanto desde el punto de vista industrial que la polimerización en solución, puesto que la producción horaria de polímero por unidad e volumen de equipo es mucho más elevada. Sin embargo, un inconveniente es según se indica mas arriba, que no se llega a sobrepasar una concentración de aproximadamente el 20 por ciento por peso de polímero en medio de reacción, a causa del aumento excesivo de la viscosidad. Se ha intentado remediar esta situación por diversos artificios. Así, en la patente belga 572,665, se propone añadir del 4 al 20 por ciento de agua para aumentar el porcentaje de conversión del acrilonitrilo en poliacrilonitrilo conservando una viscosidad suficientemente baja para permitir la manipulación del medio de reacción obtenido. El inconveniente de este proceso, es que es preciso a continuación eliminar por completo el agua añadida de esta manera, lo que plantea problemas importantes de destilación. Tambien, se ha propuesto igualmente efectuar la polimerización en dos fases, primero una polimerización en suspensión hasta la obtención de aproximadamente el 20 por ciento del polímero, y después una polimerización en solución, añadiendo una cantidad suplementaria de disolvente (patente britanica 1.095.749, solicitud holandesa 6,506.370). El inconveniente de éste método es que son precisos dos reactores diferentes, de donde se deriva la dificultad de sincronizar las dos reacciones y el riesgo de una distribución más grande de los pesos moleculares del polímero obtenido.
- Por lo tanto, sería interesante, desde el punto de

371868



vista industrial hallar un procedimiento de polimerización del acrilonitrilo en suspensión, conservando la ventaja inherente a esta técnica de una velocidad de polimerización elevada, que permitiría un régimen de conversión del acrilonitrilo en poliacrilonitrilo muy superior al 20 por ciento por peso, mejorando así, por lo tanto, la capacidad horaria de producción de la instalación, y que sería una puesta en práctica facilitada, es decir sin tener que recurrir a los artificios antes citados que, si bien permiten aumentar la conversión, plantean en contrapartida otros problemas técnicos difíciles de resolver. El objeto del presente invento es precisamente dicho procedimiento.

Se ha descubierto que respetando ciertas condiciones de operación, es posible llegar a la concentración de poliacrilonitrilo en el medio de polimerización con valores superiores al 25 por ciento, pudiendo incluso pasar y sobrepasar el 40 por ciento, todo ello obteniendo un medio de reacción cuya viscosidad permanezca lo suficientemente baja para permitir una manipulación fácil.

El invento se refiere al procedimiento continuo de producción de una solución hilable de poliacrilonitrilo en una dialquilamida por polimerización en suspensión y en una fase, en la cual se utiliza un medio de reacción que comprende una dialquilamida, acrilonitrilo monómero, acrilonitrilo polímero y un catalizador de polimerización en un reactor mezclador, y que se caracteriza porque:

a) Se conserva constantemente una concentración de por lo menos el 25 por ciento por peso de acrilonitrilo polímero en el medio de reacción, manteniendo una razón ponderal entre acrilonitrilo monómero y dialquilamida de por lo menos 1,63 por

37186825 SEP.



peso, por medio de la adición continua de una mezcla que contiene por lo menos el 72 por ciento por peso de acrilonitrilo monómero y como máximo el 28 por ciento por peso de dialquilamida.

- 5.- b) Se utiliza un catalizador de polimerización constituido por un agente oxidante, de preferencia mineral, y por un agente reductor orgánico.
- c) Se mantiene la temperatura del medio de reacción entre 40 y 70°C,
- 10.- d) Se mantiene un tiempo de estancia del medio de reacción en el reactor mezclador de algunos minutos a varias horas.
- e) Se extrae continuamente una porción del medio de reacción y se añade una cantidad adecuada de dialquilamida para que después de la eliminación del acrilonitrilo no polimerizado,
- 15.- se obtenga una solución hilable de poliacrilonitrilo.

Por poliacrilonitrilo se entiende el homopolímero de acrilonitrilo así como los copolímeros que contienen por peso por lo menos el 85 por ciento de acrilonitrilo del 0 al 10 por ciento de un comonómero etilénicamente no saturado

20.- y del 0 al 5 por ciento de un comonómero etilénicamente no saturado, mejorando las propiedades tintoreas.

El comonómero etilénicamente no saturado, utilizado a razón de 0 al 10 por ciento por peso con relación al copolímero total, puede ser un compuesto vinílico como el acetato de vinilo o el estireno, pero con preferencia es un éster alquilado de ácido acrílico, o metacrílico, como el acrilato e el metacrilato de metilo, de etilo, de propilo, de iso propilo, de butilo, de isobutilo, de hexilo, de 2-etilhexilo, etc.

30.- El comonómero etilénicamente no saturado que mejora



las propiedades tintoreas, utilizado a razón del 0 al 5 por ciento con relación al copolímero total, y por ejemplo el ácido vinilo-sulfónico, el ácido alil-sulfónico, el ácido metalil-sulfónico, el ácido p-estireno-sulfónico, el ácido 5.- vinilfenil-éter-p-sulfónico, el ácido N-fenil-maleámico-p-sulfónico, el ácido N-fenil-maleimido-p-sulfónico, o las sales alcalinas, amonio o aminas de estos ácidos.

Por dialquilamida (DAA) se entiende la dimetilformamida, dimetilacetamida, etc.

10.- Para la puesta en práctica del procedimiento según el invento, es esencial que la razón ponderal acrilonitrilo/dialquilamida en el medio de reacción, sea por lo menos de 1,63. Cuando esta relación es inferior a éste valor crítico se hace imposible mantener en el medio de reacción, una 15.- concentración de materias secas superior al 20 por ciento por peso, sin que al mismo tiempo la viscosidad aumente de manera excesiva. En cuanto al límite superior de esta razón, viene dictada solamente por la cantidad mínima de dialquilamida necesaria para mantener el catalizador en solución. En 20.- condiciones prácticas, esta cantidad mínima es del 5 por ciento por peso es decir una relación AN/DAA de aproximadamente 15 en el medio de reacción (teniendo en cuenta el poliacrilonitrilo contenido en este medio).

25.- Para mantener la relación AN/DAA superior a 1.63, se añade continuamente al medio de reacción una mezcla que contiene por lo menos el 72 por ciento por peso de AN monómero y como máximo el 28 por ciento por peso de DAA; esta mezcla contiene un máximo del 95 por ciento de AN y por lo 30.- menos el 5 por ciento de DAA. En lugar de añadir AN y DAA bajo forma de mezcla, también se pueden añadir estas dos sus-

371868

25



tancias por separado al medio de reacción en la forma antes citada.

- Con relación al catalizador, esto comprende un agente oxidante, con preferencia mineral, y un agente reductor orgánico. En principio, el agente oxidante podría ser una sustancia orgánica, por ejemplo un compuesto peroxi- como el peróxido de benzoilo, un compuesto hidropoxi- como el hidropéroxido de cumeno o un compuesto nitrogenado como el azo-bis-isobutironitrilo, pero por razones económicas se da
- 5.- preferencia a agentes oxidantes minerales tales como agua oxigenada, el perborato de sodio, el perclorato de sodio y, en particular, el persulfato de amonio. Los dos agentes reductores minerales, utilizados convencionalmente en los sistemas redox en suspensión acuosa no son utilizables en un medio de reacción compuesto de acrilonitrilo y de dialquilamida, puesto que no se disuelven en él. Es esta la razón, conforme al invento, por la que el agente reductor es un compuesto orgánico tal como un mercaptano, por ejemplo el etilmercaptano, el t-butilmercaptano, el dodecilmercaptano, u otros compuestos orgánicos sulfurados como la tiurea, el disulfuro dixantogenato, el ácido tioglicólico, etc. Los mercaptanos reciben preferencia porque son en su mayor parte recuperables en el momento de la separación de los monómeros a partir del efluente del reactor mezclador y son reutilizados en dicho
- 10.- reactor mezclador al mismo tiempo que éstos monómeros. En el procedimiento según el invento, la razón molar oxidante-reductor en el catalizador, es de 5,0 a 0,05, con preferencia de 1,0 a 0,2. Además, la cantidad de catalizador (agente oxidante + agente reductor) con relación al medio de reducción está
- 15.- comprendida entre 0,01 y el 2 por ciento por peso.
- 20.-
- 25.-
- 30.-

371068

25 SEP



La temperatura del medio de reacción en el curso del procedimiento de polimerización de conformidad con el invento se mantiene entre 40°C y 70°C paroximadamente. Cuando la temperatura es inferior a 40°C, la velocidad de polimerización se hace muy débil y los tiempos de estancia en reactor mezclador se alargan en correspondencia. Por otra parte cuando la temperatura es superior a 70°C, esta se hace mas proxima a la temperatura de transición del segundo orden (está comprendida entre 80 y 100°C), la solubilidad aparente del polímero aumenta y se observa un engrosamiento del polímero al mismo tiempo que una elevación considerable de la viscosidad.

El tiempo de estancia del medio de reacción en el reactor mezclador, permaneciendo iguales las restantes condiciones, es función del contenido de DAA en el medio de reacción y de la concentración del polímero que se desea obtener. Con un aumento del contenido de DAA, el tiempo de estancia aumenta y éste último será tanto más grande cuanto la concentración deseada en polímero sea más elevada. Así, para obtener el 30 por ciento de polímero en un medio de reacción que contenga el 5 por ciento de DAA, es preciso un tiempo de estancia de 15 a 30 minutos. Para obtener el 40 por ciento del polímero en un medio de reacción que contiene el 20% de DAA es preciso un tiempo de estancia de 90 a 120 minutos.

El procedimiento en cuanto al invento es ejecutado con ventaja en un aparato que lleva una cuba de reacción provista de medios de calefacción y de enfriamiento, un agitador mecánico, depósitos de almacenaje con bombas dosificadoras para la introducción continua o intermitente de los constituyentes del medio de reacción, eventualmente un tubo de admi-



- sión de un gas inerte tal como nitrógeno, y un medio de extracción continua, por ejemplo una bomba para mantener un volumen sensiblemente constante de medios de reacción. El efluente del reactor es enviado en una curva de dilución para recibir allí una cantidad suplementaria de DAA y obtener así una solución del 15 al 20 por ciento por peso de materia seca. Esta solución es alimentada continuamente en un rectificador en el cual se introduce vapor de DAA que arrastra bajo forma de destilado a los monómeros que no han sido polymerizados con la mayor parte del agente reductor del DAA, cuyo destilado es enviado al reactor después de la corrección de su concentración de monómeros, y en agente reductor por una aportación de materias frescas, mientras que se le retira como residuo de esta rectificación una solución de poliacrilonitrilo a una concentración del 15 al 20 por ciento por peso que se envía a un concentrador, por ejemplo un evaporador de película descendiente, para llevar la concentración de poliacrilonitrilo a la concentración de hiladura que es en general del 23 al 27 por ciento por peso de poliacrilonitrilo. Como en general el rectificador y el concentrador operan bajo presión reducida, se realiza simultáneamente un desgaseamiento perfecto de la solución de hilatura que puede ser enviada así directamente a las hileras o a un depósito de almacenaje que precede a éstas últimas. La solución de hiladura así obtenida presenta un contenido de monómero inferior al 0,1 por ciento por peso.
- 5.-
 - 10.-
 - 15.-
 - 20.-
 - 25.-

De conformidad con el presente invento, se llega por lo tanto prácticamente a doblar el contenido de poliacrilonitrilo del medio de reacción, confiriendo a este una viscosidad suficientemente baja para la manipulación fácil hasta el

- 30.-



momento de se conversión en solución hilable, Se advertirá que, a diferencia del estado de la técnica, este aumento del contenido de poliacrilonitrilo en el medio de reacción se obtiene en una sola fase, sin tener que añadir un diluyente tal como agua para bajar la viscosidad, cuyo diluyente debe ser eliminado ulterior y totalmente con grandes gastos.

Los ejemplos que siguen están destinados a ilustrar el invento; no presentan carácter alguno limitativo en cuanto a su alcance. En estos ejemplos, el peso molecular de los polímeros está calculado según la viscosidad intrínseca en su solución en la dimetilformamida a 25°C según la ecuación:

$$\eta_{sp} / c \text{ ml/g} = 0,00283 M$$

Ejemplo 1

- 15.- Un reactor de vidrio de 2 litros, provisto de doble pared para la termostatación de un agitador en forma de jaula, de un termómetro, de un indicador de nivel, y de un tubo de entrada y de salida para una corriente de nitrógeno, se alimenta en continuo con la mezcla descrita mas adelante. La
- 20.- suspensión del polímero formado es extraída de manera que se mantenga el volumen de la fase estacionaria constante a 1,4 litros. La temperatura en el interior del reactor se mantiene a 60°C. La alimentación se hace por medio de tres bombas dosificadoras que, por ahora, introducen respectivamente;
- 25.- a) Una mezcla de 661 gramos de acrilonitrilo, 36 gramos de acrilato de metilo y 3,23 gramos de n-dodecanetiol.
 b) Una mezcla de 229 gramos de dimetilformamida y de 0,912 gramo de dimetilformamida y de 0,912 gramos de persulfato de amonio.
- 30.- c) una mezcla de 5,3 gramos de metalilsulfanato de sodio en

371008



aproximadamente 10 ml. de agua.

El tiempo de estancia, denominado tambien tiempo de renovaci3n del contenido del reactor, es igual a 84 minutos. Despues de 4 ciclos de 84 minutos, se alcanza el equilibrio

- 5.- y la fase estacionaria contiene el 32 por ciento por peso del pol3mero, La raz3n mon3mero/disolvente en la fase estacionaria es igual a 3,5 y la conversi3n con relaci3n al mon3mero es de un 38 por ciento. el pol3mero tiene un peso molecular de 51.000 y contiene 100 miliequivalentes de grupos SO_3Na /Kg. de resina.

- 10.- A la salida del reactor, la suspensi3n se diluye con dimetilformamida para llevar el contenido de materias secas entre el 15 y el 20 por ciento y se introduce en una de las placas superiores de una columna de desnudamiento que opera bajo vacio. Se introduce dimetilformamida vaporizada en una de las pl. cas inferiores y los mon3meros que no han reaccionado son recuperados de un condensador. El pol3mero se disuelve al paso en la columna y es extraido a la placa inferior bajo forma de un jarabe conteniendo del 15 al 20 por ciento de polimeros y menos del 1 por ciento de mon3meros residuales. Se concentra el jarabe entre el 23 y el 30 por ciento de materias secas, para obtener la viscosidad exigida para la hilatura, por medio del paso de evaporaci3n de pel3cula. Los mon3meros recuperados son reenviados al reactor

25.- Ejemplo 2

- 30.- De manera an3loga al Ejemplo 1, un reactor es alimentado con una mezcla de 561 g. de acrilonitrilo, 36 gramos de acrilato de metilo, 129 gramos de dimetilformamida, 5,3 gramos de metalisulfonato de sodio, 0,504 gramos de persulfato de amonio y 2 gramos de dodecanetiol por hora. El tiempo de estancia es igual a 120 minutos, el volumen del reactor



a 2 litros. Se obtiene el 41 por ciento de polímero en la suspensión obtenida, la fase estacionaria contiene por lo tanto una relación de monómero/disolvente igual a 2,7. El peso molecular del polímero es igual a 81.000 y el contenido de grupos SO_3Na es igual a 82 miliequivalentes/Kg. El rendimiento con relación a los monómeros es igual al 49 por ciento. Este ejemplo ha demostrado que prácticamente se puede doblar el contenido de polímeros con relación al estado de la técnica. Además, este contenido del 41 por ciento no constituye el límite superior.

Ejemplo 3

Se opera como en el ejemplo 2, pero se reduce el tiempo de estancia a 60 minutos. Solamente queda un volumen estacionario de un litro y la fase estacionaria contiene el 25 por ciento de polímero. El polímero tiene un peso molecular de 53.000 y contiene 106 miliequivalentes de SO_3Na por Kg. de resina. La fase estacionaria contiene una razón monómero/disolvente igual a 3,7. El rendimiento sobre el monómero es igual al 30 por ciento. Este ejemplo ha mostrado que disminuyendo el tiempo de estancia, disminuye automáticamente el contenido de polímero del medio de reacción.

Ejemplo 4

El reactor es alimentado en las mismas condiciones que en el ejemplo 3, pero omitiendo el dodecanotio. Después de 55 minutos, el reactor es bloqueado a causa de la gelificación del contenido. Por lo tanto el contenido de polímeros es inferior al 10 por ciento. El polímero tenía un peso molecular de 141.300.

Ejemplo 5

En este ejemplo donde no se respeta la razón mínima



critica acrilonitrilo/disolvente de por lo menos 1,63, el reactor está alimentado con una mezcla que contiene el 50 por ciento por peso de acrilonitrilo, el 3 por ciento de acrilato de metilo, el 47 por ciento de dimetilformamida y aproximadamente el 0,14 por ciento de persulfato amónico. 5.- El contenido del reactor es bloqueado al 9 por ciento del polímero. El polímero tiene un peso molecular de aproximadamente 50.000.

Ejemplo 6

10.- En este ejemplo, se inicia la polimerización con una razón monómero/disolvente superior al 1,63 según el invento, pero, con el progreso de la polimerización, esta razón disminuye hasta menos de 1,63, y en este momento se produce una gelificación.

15.- El reactor es alimentado con una mezcla de 565,5 gramos de acrilonitrilo, 28,4 gramos de acrilato de metilo, 250 gramos de dimetilformamida, 2,84 gramos de metabisulfonato de sodio, 0,684 gramos de persulfato de amonio y 1,78 gramos de laurilmercaptano por hora. El volumen estacionario se

20.- mantiene en un litro, y la temperatura a 60°. La polimerización se produce normalmente, pero el contenido del reactor empieza a volverse viscoso a partir del momento en que tiene el 16 por ciento de polímero. En este momento, la razón monómero/dimetilformamida es igual a 1,85, Poco después, la con-

25.- centración del polímero aumenta todavía, la razón monómero/dimetilformamida se aproxima a 1,63 y el reactor se bloquea. El polímero contiene 112 miliequivalentes de SO_3Na por Kg. de resina.

Ejemplo 7

30.- Se trata de un ejemplo de aplicación a la fabrica-



ción de una fibra de poliacrilonitrilo.

Un reactor de 5 litros, calentado entre 55 y 60°C es alimentado por una mezcla de 2644 gramos de acrilonitrilo, 144 gramos de acrilato de metilo, 516 gramos de dimetilformamida, 23,6 gramos de metalilsulfonato de amonio, 3,65 gramos de persulfato de amonio, y 7,92 gramos de t-butilmercaptano por hora. La suspensión del polimero se extrae del reactor de manera que se mantenga un tiempo de estancia igual a 75 minutos. El contenido de polimero del reactor llega a 31,7 por ciento. El peso molecular es de alrededor de 65.000 y el contenido de SO_3NH_4 de aproximadamente de 100 miliequivalentes por kilogramo de resina. Los monómeros son recuperados como se describe en el Ejemplo 1 y el jarabe se concentra hasta la viscosidad adecuada adecuada en un aparato de evaporación de película, En la hilatura, se obtienen fibras blancas que se tñen fácilmente por los colorantes básicos y que presentan las propiedades siguientes. Titulo 2,8 dtex antes y 3,0 dtex después del relajamiento. Tenacidad a la tracción 29,7 gramos/tex antes y 27 gramos/tex después del relajamiento. Alargamiento a la tracción: 27% antes y 31% después del relajamiento. Tenacidad a la argolla: 8,4/tex y 11 gramos/tex después del relajamiento. Alargamiento a la argolla: 4 por ciento antes y 8 por ciento después del relajamiento.

Ejemplo 8

Este ejemplo muestra la influencia de la temperatura. Una polimerización hecha en las condiciones del ejemplo 3, pero trabajando a 70°C en lugar de a 60°C y utilizando la mitad de la cantidad de catalizador, ha producido un aumento de la viscosidad cuando el contenido de polimero en el reactor alcanza el 10 por ciento. La reacción era en este momento muy



violenta y difícil de conducir. Hubo que detener la polimerización al 12 por ciento de polímero en la fase estacionaria

Ejemplo 9

5.- Este ejemplo muestra que la reacción no es controlable por encima de una cierta temperatura.

Una repetición del Ejemplo 8 a 80°C, con un cuarto de la cantidad de catalizador, conduce igualmente a dificultades. La reacción ha sido detenida antes de la obtención del 10 por ciento de polímero en la fase estacionaria.

10.- Ejemplo 10

El ejemplo muestra que se puede operar a mas baja temperatura, pero consumiendo más catalizador.

15.- El ejemplo 2 ha sido repetido a 50°C con el triple de la cantidad de persulfato. La reacción se comporta muy normalmente y dura 12 horas. La fase estacionaria contiene el 31 por ciento por peso de polímero. El polímero contiene 110 miliequivalentes de grupo SO_3Na Kg. y tiene un peso molecular de 70.000

Ejemplo 11

20.- En este ejemplo se utiliza metacrilato de metilo como comonomero.

25.- Un reactor calentado a 60°C es alimentado con una mezcla de 677 gramos de acrilonitrilo, 16,7 gramos de metacrilato de metilo, 129 gramos de dimetilformamida, 5,3 gramos de metililsulfonato de sodio en 10 gramos de agua, 0,912 gramos de persulfato de amonio, y 3,23 gramos de n-dodecilmercapano por hora. El tiempo de estancia es de 96 minutos. La suspensión extraída 8 horas más tarde contiene el 36,2 por ciento de polímero. El polímero tiene un peso molecular de 45.000 y contiene 115 miliequivalentes de grupos SO_3Na por

30.-

371868

25



Kg. de resina.

N O T A

En resumen, la presente solicitud recaerá sobre las siguientes reivindicaciones.

- 5.- 1ª.- Procedimiento de polimerización de acrilonitrilo caracterizado por comprender un procedimiento continuo de producción de una solución hilable de poliacrilonitrilo en una dialquilamida por polimerización en suspensión en una fase, en la que se utiliza un medio de reacción que comprende una disquilamida, acrilonitrilo monómero, acrilonitrilo polímero y un catalizador de polimerización en un reactor mezclador, conservandose constantemente una concentración de por lo menos el 25 por ciento por peso de acrilonitrilo polímero en el medio de reacción manteniendo una relación ponderal entre el acrilonitrilo monómero y dialquilamida de por lo menos 1,63 por peso, por medio de la adición continua de una mezcla que contiene por lo menos el 72 por ciento por peso de acrilonitrilo monómero y como máximo el 28 por ciento por peso de dialquilamida, utilizandose un catalizador de polimerización constituido por un agente oxidante, con preferencia mineral, y por un agente reductor orgánico, manteniendose la temperaturua del medio de reacción entre 40 y 70°C y siendo el tiempo de estancia del medio de reacción en el reactor mezclador de entre algunos minutos a varias horas,
- 10.-
- 15.-
- 20.-
- 25.-
- 30.- 2ª.- Procedimiento de polimerización de acrilonitri-

374868

25 SEP



lo, según la reivindicación primera, caracterizado porque el poliacrilonitrilo es un homopolímero de acrilonitrilo.

- 3^a.- Procedimiento de polimerización de acrilonitrilo según la reivindicación primera caracterizado porque el
- 5.- poliacrilonitrilo es un copolímero que contiene por peso, por lo menos el 85 por ciento de acrilonitrilo, del 0 al 10 por ciento de un comonomero etilénicamente no saturado y del 0 al 5 por ciento de un comonomero etilénicamente no saturado que mejora las propiedades tintoreas.
- 10.- 4^a.- Procedimiento de polimerización de acrilonitrilo, según la reivindicación tercera, caracterizado porque el comonomero etilénicamente no saturado utilizado a razón del 5 al 10 por ciento por peso con relación al copolímero total se elige entre el acetato de vinilo, el estireno, un éster alquilado del ácido acrílico y un éster alquilado de ácido metacrílico.
- 15.- 5^a.- Procedimiento de polimerización de acrilonitrilo, según la reivindicación tercera, porque el comonomero no saturado que mejora las propiedades tintoreas, utilizado a razón del 0 al 5 por ciento con relación al copolímero total, se elige entre el ácido vinil sulfónico, el ácido alil sulfónico, el ácido metalil sulfónico, el ácido p-estireno-sulfónico, el ácido vinilfenil-éter-p-sulfónico, el ácido N-fenil-maleámico-p-sulfónico, el ácido N-fenil-maleimido-p-sulfónico, y las sales alcalinas de amonio y de aminas de estos ácidos.
- 20.- 6^a.- Procedimiento de polimerización de acrilonitrilo, según la reivindicación primera, caracterizado porque la dialquilamida se elige entre la dimetilformamida y la dimetil-
- 25.- acetamida.
- 30.-

25 SEP



7^a.- Procedimiento de polimerización de acrilonitrilo según la reivindicación primera, caracterizado porque el agente oxidante del catalizador de polimerización se elige entre el peróxido de hidrógeno, el perborato de sodio, y perclorato de sodio y el persulfato de amonio.

8^a.- Procedimiento de polimerización de acrilonitrilo según la reivindicación primera, caracterizado porque el agente reductor del catalizador de polimerización es un compuesto orgánico elegido entre el etil-mercaptano, el t-butilmercaptano, el dodecilmercaptano, la tiourea, el disulfuro disantogenato, y el ácido tioglicólico.

9^a.- Procedimiento de polimerización de acrilonitrilo, según las reivindicaciones primera, séptima y octava, caracterizado porque la razón molar del agente oxidante/agente reductor en el catalizador es de 5,0 a 0,05, de modo preferente de 1,0 a 0,2.

10^a.- Procedimiento de polimerización de acrilonitrilo, según las reivindicaciones primera, séptima y novena caracterizado porque la cantidad de catalizador constituida por el agente oxidante y el agente reductor representa del 0,01 al 2% por peso del medio de reacción.

11^a.- PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACIÓN DE ACRILONITRILLO.

Según se describe en la presente memoria que consta de veinte hojas escritas a maquina por una sola cara.

Madrid a 25 Septiembre 1.969