

415.003



CAS MF, 1696

Clase 024	608 F
-----------	-------

C E R T I F I C A D O

D E

A D I C I O N

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 390.618, por "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION EN MASA DEL ACRILONITRILO", a favor de la firma italiana MONTEDISON FIBRE S.p.A., residente en MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para la polimerización en masa del acrilonitrilo, solo o en mezcla con otros monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables con él, y constituye una mejora de un invento anterior reivindicado por el mismo peticionario en la solicitud de patente española 390.618, depositada el 27 de Abril de 1971.

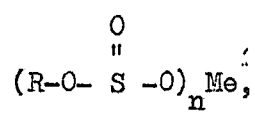
En dicha solicitud de patente, la solicitante ha descrito un procedimiento para la polimerización en masa del acrilonitrilo, que consiste en:

a) polimerizar el acrilonitrilo, solo o en mezcla con 50%



- molar, a lo sumo, de a lo menos otro monómero copolimerizable insaturado etilénicamente, según un método continuo o semicontinuo;
5. b) emplear un sistema catalítico radicalico que tenga una constante de velocidad de descomposición (Kd) superior a 1 h^{-1} ;
- c) emplear un tiempo de reacción o de permanencia suficiente a lo menos para la semidescomposición del catalizador;
- y
10. d) emplear una concentración c) de catalizador igual a lo menos a $2 \cdot 10^{-3} \cdot Q$ moles por litro (donde Q es el tiempo de reacción o permanencia en horas).

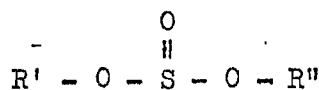
Como se describe en dicha solicitud de patente, ejemplos de catalizadores radicalicos idóneos con alta constante de velocidad de descomposición, útiles para la polimerización en masa del acrilonitrilo, son; el peracetato de terciobutil-fenil-dimetilo, el peróxido de fenilacetilo, el 2-(feniltio)-perbenzoato de butilo terciario, los sistemas catalíticos a base de un hidroperóxido orgánico y un compuesto sulfoxídico oxidable (como el hidroperóxido de cumeno, el hidroperóxido de butilo terciario o el hidroperóxido de ciclohexanona) y el anhídrido sulfuroso combinado con un compuesto nucleófilo como el agua, el alcohol metílico, el alcohol etílico y los alcoholes superiores; o el hidroperóxido de cumeno u otros hidroperóxidos orgánicos y un monoéster del ácido sulfuroso de la fórmula general





en la que

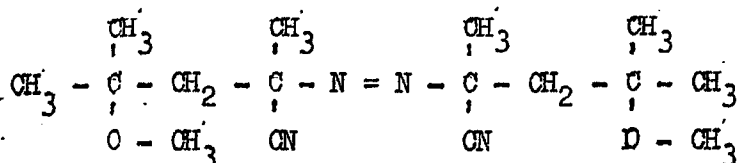
- R es un grupo alquílico, cicloalquílico, arílico o alquilarílico con 1 a 12 átomos de carbono;
5. Me es un metal del grupo primero o segundo del Sistema Periódico o amonio o aluminio; y
- n es igual a 1, 2 o 3, según la valencia de Me, o bien el hidropéroxido de cumeno u otros hidropéroxidos orgánicos, un alcoholato de magnesio y un sulfato de dialquilo
10. de la fórmula general



en la que

15. R' y R'' pueden ser iguales o diferentes entre sí, y representan un radical alquílico, lineal o ramificado, sustituido o insustituido, o un radical cicloalquílico con 1 a 12 átomos de carbono.

20. Se ha descubierto ahora que pueden obtenerse polímeros de acrilonitrilo más blancos y más resistentes al calor, con conversiones elevadas de polimerización, si la polimerización se realiza en presencia del catalizador térmico 2,2'-azo-bis-(2-metil-4-metil-4-metoxi-valeronitrilo), de la
25. fórmula





5. En efecto, este catalizador presenta una constante de velocidad de descomposición (K_d) de $3,6 \text{ h}^{-1}$ a 60°C y satisface por lo tanto la condición b) indicada antes. Esta constante de velocidad de descomposición (K_d) se ha determinado basándose en el método descrito en la solicitud de patente indicada antes,

10. Como se ha expuesto anteriormente, la concentración del catalizador depende del tiempo de reacción, en el sentido de que dicha concentración debe ser igual o mayor de $2 \cdot 10^{-3} \cdot Q$ moles por litro (donde Q es el tiempo de reacción o permanencia en horas).

15. Puede usarse cualquier concentración superior a este límite, aunque en la práctica no son aconsejables las concentraciones mayores de 3% en peso respecto al monómero o la mezcla de monómeros.

La polimerización puede llevarse a cabo en procedimiento continuo o semicontinuo, a temperatura comprendida entre 50°C y 80°C , que es la temperatura de ebullición del monómero o la mezcla de monómeros.

20. La temperatura elegida para la polimerización puede regularse por medios convencionales, como, por ejemplo, sumergiendo el reactor en un baño termostático o haciendo circular un fluido refrigerante por las paredes o por serpentines refrigeradores del interior del reactor, o bien eliminando el calor de la reacción por evaporación del propio medio de reacción.

25. Es aconsejable efectuar la polimerización en ausencia de oxígeno, el cual tiene efecto inhibitor sobre la polimerización.



Entre los monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables con el acrilonitrilo se cuentan, por ejemplo, los acrilatos de alquilo, arilo y cicloalquilo, como el acrilato de metilo, el acrilato de etilo, el acrilato de isobutilo, etcétera; los metacrilatos de alquilo, arilo y cicloalquilo, como el metacrilato de metilo, el metacrilato de etilo, el metacrilato de butilo, etcétera; las cetonas insaturadas; los ésteres vinílicos, como el acetato de vinilo, el propionato de vinilo, etcétera; los éteres vinílicos; el estireno y sus derivados alquílicos; el cloruro de vinilo, el cloruro de vinilideno, el fluoruro de vinilo, el metacrilonitrilo, el butadieno y similares.

La polimerización puede efectuarse en presencia de agentes transferidores de cadena, como los alquilmercaptanos, que también manifiestan efectos fluidificantes, lo mismo que en presencia de compuestos orgánicos inertes, que ejercen acción diluyente sobre la masa de reacción. Ejemplos de éstos son los hidrocarburos saturados, los hidrocarburos saturados halogenados, etcétera.

El procedimiento según este invento permite preparar polímeros y copolímeros de acrilonitrilo que, además de presentar una densidad aparente notablemente mayor que la de los polímeros obtenibles según los procedimientos de polimerización en emulsión o suspensión, muestran propiedades químico-físicas mejoradas y más particularmente tienen un color original más blanco.

El color original se determina por medio de un espectrofotómetro integrador General Electric, según el sistema de representación y medida de los colores C.I.E.



5. En este sistema, el color se expresa en términos de índice de pureza (IP), que corresponde a 100-P (donde P es la pureza), y como brillo (B). (Véase: Hardy - HANDBOOK OF COLORIMETRY - Massachusetts Institute of Technology - 1936).

Los ejemplos que siguen tienen por objeto ilustrar más claramente la idea conceptual del invento y la mecánica de su realización práctica.

Ejemplo 1

10. En un reactor de polimerización de 2000 cc de capacidad, provisto de agitador, tubo de rebosamiento, sistema refrigerador y termómetro y cargado previamente hasta la mitad del volumen con una mezcla de monómeros constituida por 80% de acrilonitrilo y 20% de acetato de vinilo (contenido de agua = 280 ppm), calentada a temperatura de 70°C,
15. se introducen continuamente:

4 g/hora de 2,2'-azo-bis-(2-metil-4-metil-4-metoxi-valeronitrilo) y

2 g/hora de mercaptoetanol.

20. Después de los primeros 30 minutos, se aporta también la mezcla de monómeros, en progresión de 2000 g/hora.

25. Al cabo de 30 minutos más, la suspensión de polimerización empieza a descargarse por el tubo de rebosamiento.

La conversión de polimerización asciende al 40%, y el copolímero, recogido en condiciones estacionarias, filtrado, lavado con agua y secado a 60°C por 24 horas, muestra las características siguientes:



- viscosidad específica (determinada en una solución de dimetilformamida a 25°C) 1,0 dl/g
- acetato de vinilo copolimerizado 7,5% en peso
- 5. - color original { IP = 99,3
{ B = 96,2

Ejemplo 2

Actuando en las condiciones operativas del Ejemplo 1, se aportan en continuo al reactor las sustancias siguientes:

- 10. 0,1 g/hora de 2,2'-azo-bis-(2-metil-4-metil-4-metoxi-valeronitrilo) y
- 2 g/hora de mercaptoetanol.

La conversión de polimerización asciende al 25%, y el copolímero obtenido presenta las características siguientes:

- 15. - viscosidad específica 1,4 dl/g
- acetato de vinilo copolimerizado 7% en peso
- color original { IP = 99,5
{ B = 96,2

- . -

N O T A

20. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 24701/A-72 del 23.5.72, las siguientes:



REIVINDICACIONES

1. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 390.618, por "Procedimiento para la polimerización en masa del acrilonitrilo", caracterizadas por:

5. a) polimerizarse el acrilonitrilo, solo o en mezcla con 50% molar, a lo sumo, de a lo menos otro monómero copolimerizable insaturado etilénicamente, según un proceso de polimerización continuo o semicontinuo;
- b) emplearse un sistema catalítico radicalico que tenga una constante de velocidad de descomposición (Kd) superior a 1 h^{-1} , a la temperatura de polimerización;
10. c) emplearse un tiempo de reacción o permanencia (Q) suficiente a lo menos para la semidescomposición del catalizador; y
15. d) emplearse una concentración (C) de catalizador igual a lo menos a $2,10^{-3} \cdot Q$ moles por litro (donde Q es el tiempo de reacción en horas), según la solicitud afín (patente principal 390.618)

consistiendo la mejora en que como catalizador radicalico con constante de velocidad de descomposición (Kd) superior a 1 h^{-1} se utiliza el 2,2'-azo-bis-(2-metil-4-metil-4-metoxi-valeronitrilo).

20.

2. Mejoras, según la reivindicación 1, caracterizadas en que la concentración del 2,2'-azo-bis-(2-metil-4-metil-4-metoxi-valeronitrilo) no es superior al 3% en peso respecto al monómero o la mezcla de monómeros.

25.





3. Mejoras, según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizadas en que la temperatura de polimerización está comprendida entre 50º y 80ºC.

4. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 390.618, por "Procedimiento para la polimerización en masa del acrilonitrilo".

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 9 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 22 de Mayo de 1973

p.a.

JAIME ISERN

p.p.

Firmado: JOSE F. NIELO

