



Int. Cl.²: C07C/1608F

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

Domicilio: WILMINGTON, Delaware, ESTADOS UNIDOS-

Enunciado: UN METODO PARA LA PREPARACION DE MECLAS LIQUIDAS DE AZONITRILOS.

Prioridad: de la solicitud de patente estadounidense 484.309 del 28 Junio 1.974



- 1 (H) 2,2'-azo-bis(2-metilpentanonitrilo), 2,2'-azo-bis(2-
etilheptanonitrilo) y 2-[(1-ciano-1-metilbutil)azo]-
2-etilheptanonitrilo;
- 5 (I) 2,2'-azo-bis(2-metilhexanonitrilo), 2,2'-azo-bis(2-
metilheptanonitrilo) y 2-[(1-ciano-1-metilpentil)azo]-
2-metilheptanonitrilo;
- (J) 2,2'-azo-bis(2-metilpentanonitrilo), 2,2'-azo-bis(2-
metil octanonitrilo) y 2-[(1-ciano-1-metilbutil)azo]-
2-metiloctanonitrilo;
- 10 (K) 2,2'-azo-bis(2-metilpentanonitrilo), 2,2'-azo-bis(2-
metilhexanonitrilo) y 2-[(1-ciano-1-metilbutil)azo]-
2-metilhexanonitrilo;
- (L) 2,2'-azo-bis(2-metilpentanonitrilo), 2,2'-azo-bis(2-
metilheptanonitrilo) y 2-[(1-ciano-1-metilbutil)azo]-
15 2-metilheptanonitrilo y
- (M) 2,2'-azo-bis(2-metilhexanonitrilo), 2,2'-azo-bis(2-
etilheptanonitrilo) y 2-[(1-ciano-1-metilpentil)azo]-
2-etilheptanonitrilo.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

20 Los compuestos de azonitrilo son conocidos por su
utilidad como iniciadores de la polimerización. Son venta-
josos porque pueden ser utilizados con un grado de seguri-
dad mayor que los catalizadores del tipo de peróxido y per-
miten obtener mejoras de comportamiento y económicas so-
25 bre otros catalizadores que podían ser utilizados en el mis



1 mo de tipo de reacción de polimerización.

5 Los compuestos de azonitrilo simétricos son generalmente sólidos y su solubilidad en muchos disolventes orgánicos es pequeña, especialmente en los tipos no polares, particularmente a presiones altas (15.000 psi (1052 kg/cm²) y más altas). Los compuestos de azonitrilo asimétricos, por otro lado, habitualmente tienen unos puntos de fusión apreciablemente más bajos que los azonitrilos simétricos. Muchos azonitrilos asimétricos son líquidos a la temperatura ambiente y por debajo de ella y todos ellos tienden a tener una solubilidad mucho más alta en líquidos orgánicos. Los productores de polietileno de baja densidad han estado buscando durante muchos años unos catalizadores de la polimerización del tipo azo, líquidos, eficientes y eficaces. Aunque los compuestos como 2,2'-azo-bis(isobutironitrilo) son muy efectivos como iniciadores en la producción de polietileno de baja densidad, este material es un sólido que no puede ser manipulado en el equipo del proceso excepto en forma de solución. Bajo las condiciones empleadas para la polimerización como, por ejemplo, presión elevada, los azonitrilos sólidos cristalizan de la solución y obturan el equipo. Los azonitrilos líquidos que son tan activos como el 2,2'-azo-bis(isobutironitrilo) y que tienen puntos de congelación de 0°C o más bajos, preferiblemente de -20°C o más bajos, serían ideales para la pro

10

15

20

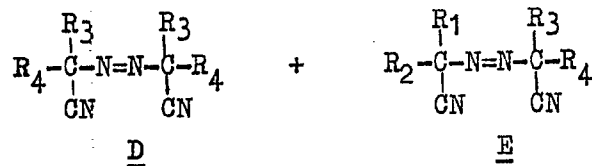
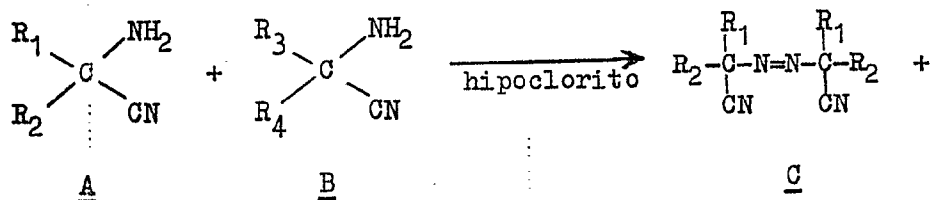
25



1 ducción de polietileno de baja densidad que se lleva a
 cabo a presiones de unas 15.000 a 50.000 psi (1052 a
 3515 kg/cm²).

COMPENDIO DE LA INVENCION

5 Ahora se ha encontrado que las mezclas líquidas de
 azonitrilos con un punto de congelación máximo de 25°C, es
 pecialmente 0°C y más particularmente -20°C, y que compren
 den mezclas de compuestos de azonitrilo simétricos y asimé
 tricos, pueden obtenerse a partir de un sistema de dos ami
 10 nonitrilos como se indica en la siguiente secuencia de
 reacción:



20 donde A es 2-amino-2-metilbutironitrilo y B es 2-amino-2-
 metilhexanonitrilo, 2-amino-2-metilheptanonitrilo, 2-amino-
 2-metiloctanonitrilo, 2-amino-2-etilhexanonitrilo o 2-amino-
 2-etilheptanonitrilo o donde A es 2-amino-2-metilpentanoni-
 trilo y B es 2-amino-2-metilhexanonitrilo, 2-amino-2-metil-
 heptanonitrilo, 2-amino-2-metiloctanonitrilo, 2-amino-2-
 25 etilhexanonitrilo o 2-amino-2-etilheptanonitrilo o A es



1 2-amino-2-metilhexanonitrilo y B es 2-amino-2-metilhepta-
nonitrilo, 2-amino-2-metiloctanonitrilo o 2-amino-2-etil-
heptanonitrilo. A y B se hacen reaccionar en proporciones
5 molares que oscilan entre 2,5:1 y 1:2,5, según los com-
puestos específicos implicados en la reacción como se dis-
cúte más adelante. C y D son azonitrilos simétricos y E
es un azonitrilo asimétrico.

Las mezclas de azonitrilos más especialmente pre-
feridas de esta invención son:

10

I

(A) 2,2'-azo-bis(2-metilbutironitrilo),
2,2'-azo-bis(2-metilhexanonitrilo) y
2-[(1-ciano-1-metilpropil)azo]-2-metilhexanonitrilo,
preparados a partir de

15

2-amino-2-metilbutironitrilo y
2-amino-2-metilhexanonitrilo;

(B) 2,2'-azo-bis(2-metilbutironitrilo),
2,2'-azo-bis(2-metilheptanonitrilo) y
2-[(1-ciano-1-metilpropil)azo]-2-metilheptanonitrilo
20 preparados a partir de

2-amino-2-metilbutironitrilo y
2-amino-2-metilheptanonitrilo;

(C) 2,2'-azo-bis(2-metilbutironitrilo),
2,2'-azo-bis(2-etilhexanonitrilo) y
25 2-[(1-ciano-1-metilpropil)azo]-2-etilhexanonitrilo,



1 preparados a partir de
2-amino-2-metilbutironitrilo y
2-amino-2-etilhexanonitrilo;
5 (D) 2,2'-azo-bis(2-metilbutironitrilo),
2,2'-azo-bis(2-etilheptanonitrilo) y
2-[(1-ciano-1-metilpropil)azo]-2-etilheptanonitrilo
preparados a partir de
2-amino-2-metilbutironitrilo y
2-amino-2-etilheptanonitrilo.

10 Las mezclas de azonitrilos preferidas de esta in-
vención son:

II

 (E) 2,2'-azo-bis(2-metilbutironitrilo),
2,2'-azo-bis(2-metiloctanonitrilo) y
15 2-[(1-ciano-1-metilpropil)azo]-2-metiloctanonitrilo
preparados a partir de
2-amino-2-metilbutironitrilo y
2-amino-2-metiloctanonitrilo;
 (F) 2,2'-azo-bis(2-metilpentanonitrilo),
20 2,2'-azo-bis(2-etilhexanonitrilo) y
2-[(1-ciano-1-metilbutil)azo]-2-etilhexanonitrilo,
preparados a partir de
2-amino-2-metilpentanonitrilo y
2-amino-2-etilhexanonitrilo;

25

27 JUN



1 (G) 2,2'-azo-bis(2-metilhexanonitrilo),
2,2'-azo-bis(2-metiloctanonitrilo) y
2-[(1-ciano-1-metilpentil)azo]-2-metiloctanonitrilo,
preparados a partir de

5 2-amino-2-metilhexanonitrilo y
2-amino-2-metiloctanonitrilo;

(H) 2,2'-azo-bis(2-metilpentanonitrilo),
2,2'-azo-bis(2-etilheptanonitrilo) y
2-[(1-ciano-1-metilbutil)azo]-2-etilheptanonitrilo
10 preparados a partir de

2-amino-2-metilpentanonitrilo y
2-amino-2-etilheptanonitrilo.

Una tercera categoría de mezclas de azonitrilos im-
portantes de esta invención son:

15

III

(I) 2,2'-azo-bis(2-metilhexanonitrilo),
2,2'-azo-bis(2-metilheptanonitrilo),
2-[(1-ciano-1-metilpentil)azo]-2-metilheptanonitrilo,
preparados a partir de

20

2-amino-2-metilhexanonitrilo y
2-amino-2-metilheptanonitrilo;

(J) 2,2'-azo-bis(2-metilpentanonitrilo),
2,2'-azo-bis(2-metiloctanonitrilo),
2-[(1-ciano-1-metilbutil)azo]-2-metiloctanonitrilo
25 preparados a partir de



- 1 2-amino-2-metilpentanonitrilo y
2-amino-2-metiloctanonitrilo;
- (K) 2,2'-azo-bis(2-metilpentanonitrilo),
2,2'-azo-bis(2-metilhexanonitrilo),
5 2-[(1-ciano-1-metilbutil)azo]-2-metilhexanonitrilo,
preparados a partir de
2-amino-2-metilpentanonitrilo y
2-amino-2-metilhexanonitrilo;
- (L) 2,2'-azo-bis(2-metilpentanonitrilo),
10 2,2'-azo-bis(2-metilheptanonitrilo),
2-[(1-ciano-1-metilbutil)azo]-2-metilheptanonitrilo,
preparados a partir de
2-amino-2-metilpentanonitrilo y
2-amino-2-metilheptanonitrilo;
- 15 (M) 2,2'-azo-bis(2-metilhexanonitrilo),
2,2'-azo-bis(2-etilheptanonitrilo) y
2-[(1-ciano-1-metilpentil)azo]-2-etilheptanonitrilo,
preparados a partir de
2-amino-2-metilhexanonitrilo y
20 2-amino-2-etilheptanonitrilo.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

25 Solamente los aminonitrilos A y B con grupos hidrocarburos no ramificados como parte de su estructura pueden ser utilizados para preparar las mezclas de azonitrilos de esta invención. Cuando se emplean aminoni-



1 trilos con grupos hidrocarburos ramificados, se obtienen
mezclas de azonitrilos sólidos. Las mezclas de azonitri-
los más preferidas de esta invención son preparadas a
partir de relaciones molares de A y B de 1:1 para dar la
5 relación molar teórica de C:D:E de 1:1:2. Una variación
de la relación molar de A a B aumentará el punto de fu-
sión de la mezcla de azonitrilos final. El grado de va-
riación con respecto a la relación molar 1:1 que es acep-
table varía con los reactivos particulares empleados. Por
10 ejemplo, cuando se hace reaccionar 2-amino-2-metilbutiro-
nitrilo A con 2-amino-2-metilhexanonitrilo, 2-amino-2-
metilheptanonitrilo, 2-amino-2-etilhexanonitrilo, o 2-ami-
no-2-etilheptanonitrilo B, la relación molar de A a B pue-
de variar entre 2,5:1 y 1:2,5. Cuando se hace reaccionar
15 2-amino-2-metilbutironitrilo, 2-amino-2-metilhexanonitri-
lo o 2-amino-2-metilpentanonitrilo A con 2-amino-2-metil-
octanonitrilo, 2-amino-2-metiloctanonitrilo o 2-amino-2-
etilhexanonitrilo B, respectivamente, o se hace reaccio-
nar 2-amino-2-metilpentanonitrilo A con 2-amino-2-etil-
20 heptanonitrilo B, la relación molar de A a B puede variar
entre 1,5:1 y 1:1,5. Cuando se hace reaccionar 2-amino-2-
metilhexanonitrilo A con 2-amino-2-metilheptanonitrilo o
2-amino-2-etilheptanonitrilo B o cuando se hace reaccio-
nar 2-amino-2-metilpentanonitrilo A con 2-amino-2-metil-
25 heptanonitrilo, 2-amino-2-metilhexanonitrilo o 2-amino-2-



1 metilooctanonitrilo B, la relación molar de A a B puede
variar entre 1,15:1 y 1:1,15. Teóricamente, las relacio-
nes molares de A a B de 2,5:1 a 1:2,5 forman mezclas de
C:D:E de 6,3:1:5 a 1:6,3:5; las relaciones molares de
5 A a B de 1,5:1 a 1:1,5 forman mezclas de C:D:E de 2,3:1:3
a 1:2,3:3 y las relaciones molares de A a B de 1,15:1 a
1:1,15 forman mezclas de C:D:E de 1,3:1:2,3 a 1:1,3:2,3.
Las mezclas de azonitrilos indicadas bajo el epígrafe I
anterior se preparan a partir de aminonitrilos a una re-
10 lación molar de 2,5:1 a 1:2,5. Las mezclas de azonitrilos
indicadas bajo el epígrafe II anterior se preparan a par-
tir de aminonitrilos a una relación molar de 1,5:1 a
1:1,5. Las mezclas de azonitrilos indicadas bajo el epí-
grafe III anterior se preparan a partir de aminonitrilos
15 a una relación molar de 1,15:1 a 1:1,15.

Las mezclas de azonitrilos de esta invención son
generalmente líquidas entre +25°C y -30°C, siendo las mez-
clas preferidas líquidas a 0°C y siendo líquidas las más
preferidas a -20°C. Las mezclas que todavía son líquidas
20 a las temperaturas más bajas son valiosas cuando se de-
sea el uso de un iniciador a la máxima concentración.
Las mezclas de azonitrilos que son líquidas desde 25°C
(temperatura ambiente) hasta unos 0°C pero se congelan
después de llegar a 0°C incluyen las indicadas bajo el
25 epígrafe III anterior. Las mezclas de azonitrilos prefe-



1 ridas que son líquidas desde 0°C hasta unos -20°C pero
que se congelan antes de llegar a -20°C incluyen las ci-
tadas bajo el epígrafe II anterior. Las mezclas de azo-
nitrilos más preferidas que son líquidas a -20°C y a tem-
5 peraturas más bajas, generalmente entre -20°C y -30°C,
incluyen las citadas bajo el epígrafe I anterior.

Las mezclas de azonitrilos líquidos de esta inven-
ción son útiles en la producción de copolímeros de etile-
no. Las copolimerizaciones a alta presión de etileno y
10 acetato de vinilo, metacrilato de metilo, acrilato de
etilo, ácidos y sales acrílicos y metacrílicos, cloruro
de vinilo, acrilonitrilo, olefinas como propileno, bute-
no-1 y butadieno, maleato de dibutilo, monóxido de car-
bono y similares, pueden efectuarse fácil y eficazmente
15 empleando las mezclas de azonitrilos de esta invención
como iniciadores de la polimerización.

Estas nuevas composiciones son iniciadores de la po-
limerización o copolimerización de otros monómeros insa-
turados como alquenos, haluros de vinilo, ésteres vini-
20 licos, haluros de vinilideno, cianuros de vinilo y al-
quenil-aromáticos así como agentes de curado para resi-
nas de poliéster, iniciadores para las reacciones quími-
cas iniciadas por radicales libres, agentes de espumado
para la producción de polímeros y plásticos espumados
25 y agentes oxidantes selectivos.



1 Otros monómeros polimerizables ilustrativos distin-
tos del etileno y los comonómeros de etileno son el clo-
ruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acetato de vini-
lo, vinilpiridina, vinilpirrolidona, vinilcarbazol, buta-
5 dieno, isopreno, acrilonitrilo, ácido acrílico, ésteres
de ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres de ácido
metacrílico, estireno, cloroestireno y metilestirenos.

10 Las mezclas de azonitrilos líquidos de esta inven-
ción son fluidos concentrados y son útiles sin mezcla al-
guna cuando sea conveniente, deseable o necesario. Por
ejemplo, la producción de polietileno de baja densidad
puede requerir la introducción muy rápida de un material
sin mezcla alguna en el reactor debido a las grandes ve-
15 locidades del reactor y de producción del monómero. En
estos casos, es de la máxima importancia un comportamien-
to estable del líquido bajo presiones de 15.000 a
50.000 psi (1052 a 3515 kg/cm²). Otros productores de
polietileno pueden desear iniciadores menos potentes, y,
20 en estos casos, se emplean concentraciones del 10 al 85 %
en peso de las mezclas de azonitrilos de esta invención
en un disolvente adecuado.

25 Como diluyente para las mezclas de azonitrilos aquí
descritas puede utilizarse cualquier disolvente orgáni-
co que sea líquido bajo las condiciones de reacción e
inerte con respecto a los azonitrilos de esta invención.



1 Algunos de estos disolventes adecuados son, por ejemplo,
los alcoholes, preferiblemente los de 1 a 8 átomos de
carbono como los alcoholes metílico, etílico, isopropí-
lico, ciclohexílico y n-octílico y similares; los hidro-
5 carburos alifáticos de 5 a 8 átomos de carbono como pen-
tano, hexano, octano, ciclohexano y similares; ésteres
de fórmula R_1COOR_2 donde R_1 contiene de 1 a 8 átomos de
carbono o es hidrógeno y R_2 contiene de 1 a 8 átomos de
carbono o es $-(CH_2CH_2O)_{1-3}R$, donde R contiene de 1 a 4
10 átomos de carbono, tal como formiato de metilo, acetato
de etilo, formiato de butilo, octanoato de 2-etilhexilo,
ftalato de dimetilo, acetato de éter monoetílico de eti-
lenglicol y similares; éteres glicólicos de fórmula
 $HO(CH_2CH_2O)_{1-3}R$, donde R es hidrógeno o contiene de 1 a
15 4 átomos de carbono; éteres de 4 a 10 átomos de carbono
como éter etílico, éter isopropílico, dioxano, tetrahidro-
furano y similares; cetonas de 2 a 8 átomos de carbono
además del carbono carbonílico como acetona, ciclohexano-
na, metil-isobutil-cetona, 2-decanona y similares; naftas
20 de petróleo alifáticas de 5 a 20 átomos de carbono como
pentano, heptano, queroseno, esencia mineral, éteres de
petróleo, disolventes Stoddard, esencia mineral inodora,
nafta VM&P y similares; hidrocarburos aromáticos de 6 a
25 10 átomos de carbono como benceno, tolueno, xileno, pseudo-
cumeno y similares; hidrocarburos alifáticos clorados de



1 a 6 átomos de carbono como tetracloruro de carbono, dicloruro de etileno, percloroetileno, cloruro de metileno, cloroformo y similares; hidrocarburos aromáticos clorados como clorobenceno, cloruro de bencilo y similares; amidas de fórmula $RCON \begin{matrix} \nearrow R_1 \\ \searrow R_2 \end{matrix}$ donde R contiene de 1 a 4 átomos de carbono o es hidrógeno y R_1 y R_2 son iguales o diferentes y representan un grupo metilo o etilo o hidrógeno, tales como formamida, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilacetamida, N-metil-N-etilformamida y similares; nitrilos de fórmula RCN donde R contiene de 1 a 6 átomos de carbono, como acetonitrilo, butironitrilo, benzonitrilo y similares o mezclas de cualesquiera de ellos. En lugar de los disolventes anteriores o además de ellos, también se puede utilizar el monómero que ha de ser polimerizado como se ha descrito aquí en función de disolvente de las mezclas de azonitrilo de esta invención.

Los aminonitrilos empleados para preparar las mezclas de azonitrilos de esta invención pueden ser obtenidos de orígenes comerciales o pueden ser preparados a partir de aldehidos y cetonas como se describe, por ejemplo, en las patentes estadounidenses número 3.131.210 concedida a Robert H. Uegell y colaboradores el 28 de Abril de 1964 y número 3.541.132 concedida a Richard N.



1 Knowles el 17 de Noviembre de 1960.

5 El hipoclorito puede ser hipoclorito sódico, potásico o cálcico. El hipoclorito puede prepararse primero y después agregarse a la mezcla de reacción o puede ser
10 preparado in situ por reacción de cloro y el hidróxido apropiado. Por razones de economía y comodidad, se prefiere el hipoclorito sódico. La cantidad de hipoclorito empleada generalmente es de 1 mol por mol del aminonitrilo de partida. Sin embargo, si se emplea un disolvente alcohólico, es necesaria una cantidad extra de hipoclorito porque tienen lugar reacciones secundarias entre el hipoclorito y el alcohol. En cualquier caso, para conseguir la máxima eficiencia, se prefiere emplear por lo
15 menos 1,2 moles de hipoclorito por mol de compuesto amínico. Se produce cierta pérdida de rendimiento cuando se emplean más de 2,5 moles del hipoclorito por mol del compuesto amínico.

20 El disolvente utilizado en la preparación de las mezclas de azonitrilo es un alcohol C_1-C_2 , es decir, metanol o etanol. Al principio de la reacción, el alcohol constituye por lo menos el 95 % en volumen del disolvente de reacción; al final de la reacción, la concentración de alcohol debe ser como mínimo del 70 % en volumen. Habitualmente hay presente algo de agua en la mezcla de
25 reacción, por ejemplo como disolvente del hipoclorito só

27



1 dico. La cantidad de alcohol depende de la concentra-
 ción del hipoclorito; las soluciones más concentradas
 requieren menos disolvente alcohólico pero, en presen-
5 cia de concentraciones más bajas de alcohol, las clo-
 raminas intermedias forman un aceite que se separa, ha-
 ciendo que los rendimientos disminuyan apreciablemente.

 Se cree que los notables resultados que se ob-
 tienen cuando se utilizan disolventes alcohólicos C_1-C_2
 son debidos a su gran compatibilidad con la gran fuerza
10 iónica del medio de reacción (debido a los altos niveles
 de cloruro sódico). Esta gran compatibilidad da lugar a
 la formación de una fase líquida solamente que a su vez
 aumenta la velocidad de la reacción deseada y simplifi-
 ca el aislamiento del producto azo. Los alcoholes meta-
15 nol y etanol pueden ser utilizados sólo o en combina-
 ciones entre sí. El alcohol preferido es el metanol.

 En el texto que sigue, siempre que se emplee el
 término "disolvente acuoso" se sobreentiende que el di-
 solvente contiene algo de agua y no que el agua consti-
20 tuye una parte mayoritaria del mismo.

 Las sustancias reaccionantes pueden ser mezcla-
 das en cualquier vasija de reacción adecuada, donde son
 agitadas durante un tiempo suficiente para que la reac-
 ción sea completa. Normalmente, 60 minutos es un tiempo
25 de reacción suficiente. En el aspecto más amplio de esta



1 invención, la solución de hipoclorito se añade a la solu-
ción del compuesto amínico en alcohol por lo menos al
95 % en volumen. Es perjudicial invertir el orden de adi-
ción, es decir, agregar la solución de compuesto amínico
5 al hipoclorito, tanto para el rendimiento como para la
pureza del compuesto azo resultante.

La temperatura operable inferior de la reacción
viene limitada solamente por el punto de congelación de
la mezcla de reacción y la dificultad y el precio de al-
canzar y controlar esa temperatura. En general, las tempe-
10 raturas inferiores a -25°C no ofrecen ninguna ventaja. La
temperatura operable superior de la reacción está cir-
cunscrita por la aparición de productos de reacciones se-
cundarias tales como subproductos orgánicos clorados, que
15 reducen el rendimiento. En general, debe observarse una
temperatura máxima de 0°C si se desea evitar la formación
de subproductos.

Aunque la mezcla de aminonitrilo [A + B] y el hi-
poclorito puede ser agregada separadamente al alcohol, se
20 prefiere que la adición sea simultánea ya que de esta mane-
ra es más fácilmente controlada la carga calorífica. Si
la mezcla de aminonitrilos es un líquido, lo más conve-
niente es agregarla "limpia", es decir, sin diluir. Si la
mezcla de aminonitrilos es un sólido o contiene sólidos a
25 la temperatura ambiente, puede ser disuelta o suspendida



1
5
10
15
20
25

en alcohol suficiente para facilitar su dispensación a la masa de reacción.

En la realización preferida de este invento, la solución acuosa de hipoclorito sódico y la mezcla de aminonitrilo se agregan simultáneamente y agitando al alcohol frío. La relación molar de hipoclorito sódico a la mezcla de aminonitrilo se mantiene en el intervalo de 1,2 a 2,5 durante toda la adición. Durante la adición, la temperatura de la mezcla de reacción debe mantenerse a 0°C o por debajo de esta temperatura. Las sustancias reaccionantes deben ser agregadas a la velocidad máxima compatible con este requisito de temperatura. Los subproductos pueden reducirse al mínimo disminuyendo la temperatura a medida que se reduce el tiempo de adición. En cualquier caso, unos tiempos de adición de 30 a 60 minutos parecen óptimos. Cuando la adición de las sustancias reaccionantes es completa, se deja que la temperatura de la mezcla suba hasta un valor comprendido entre 5° y 10°C. Cuando cesa el desprendimiento de calor, se aña de agua a 5-10°C suficiente para ajustar la relación alcohol/agua a 1, calculada en volumen. A esta relación, se disuelve el cloruro sódico (introducido con la solución acuosa de NaOCl y producido durante la reacción) y la mayor parte del producto azo se separa como capa superior. Puede ser aislado en este momento. Sin embargo,



1 para garantizar la descomposición de cualquier especie
oxidante orgánica y/o inorgánica indeseable que podría
contaminar gravemente al producto, antes o después de
añadir el agua pero antes de haber aislado el azonitrilo,
5 el pH de la mezcla de reacción se ajusta a un valor máxi-
mo de 4, generalmente de 3 a 1 y preferiblemente de 2 a
1. Después se agrega un agente químico reductor.

Cualquier ácido o compuesto que forme un ácido
en agua puede ser utilizado en la etapa de acidulación.
10 Por ejemplo, pueden utilizarse los ácidos clorhídrico,
sulfúrico, fosfórico y similares así como dióxido de azu-
fre, dióxido de nitrógeno, etc. Se prefiere el ácido clor-
hídrico.

Puede emplearse cualquier agente reductor quí-
15 mico. Generalmente, pueden utilizarse el dióxido de azu-
fre, óxido de nitrógeno, sales que se disocian en un me-
dio acuoso para dar nitrito, sulfito, bisulfito, tiosulfa-
to y aniones similares, incluidas las sales de sodio, po-
tasio, litio, amonio cuaternario, magnesio, calcio y simi-
20 lares, de cualquiera de los aniones anteriores. También
pueden emplearse compuestos orgánicos como ácido oxálico,
formaldehído e hidroxilamina y similares, aunque se pre-
fieren los agentes reductores químicos inorgánicos. Tam-
bién pueden emplearse mezclas de cualesquiera de los agen-
25 tes reductores. El dióxido de azufre es un agente reduc-



1 tor preferido especialmente cuando también se emplea como agente acidulante.

5 La cantidad del agente reductor químico se determina valorando una muestra de la mezcla de reacción que ha sido agregada a una solución acidulada de yoduro potásico con una solución de tiosulfato sódico, preferiblemente 0,1 N. El yoduro reacciona con los oxidantes de la mezcla de reacción y se convierte en yodo. El tiosulfato reduce al yodo así formado de nuevo a yoduro. La cantidad de agente reductor utilizada depende de los equivalentes o moles de impureza oxidante presente en la mezcla de reacción. Puede utilizarse cualquier cantidad de agente reductor desde 1,5 a 2,0 o más equivalentes por equivalente de oxidante presente, aunque se prefiere de 1,0 a 1,25 equivalentes de agente reductor por equivalente de oxidante.

15 Aunque la invención ha sido descrita en el sentido de que forma mezclas líquidas de azonitrilos cuando se emplean dos aminonitrilos de partida, también es posible preparar mezclas líquidas de azonitrilos cuando se emplean más de dos aminonitrilos de partida. A medida que aumenta el número de aminonitrilos de partida, se produce un aumento numérico en el número de azonitrilos simétricos producido y un aumento exponencial en el número de azonitrilos asimétricos producido. Con el aumento en el número de compuestos y con el aumento en la proporción pon-



1 deral de compuestos asimétricos de punto de fusión más
bajo a compuesto simétricos, es evidente que las mez-
clas líquidas de azonitrilos resultan muy favorecidas a
medida que aumenta por encima de dos el número de amino-
5 nitrilos.

La invención es ilustrada además aunque no li-
mitada por los siguientes ejemplos en los que todas las
partes y porcentajes se dan en peso salvo indicación en
contrario.

10 Procedimiento ilustrativo de preparación de amino-
nitrilos

Em una vasija a presión, de 1 litro de capacidad,
se cargan 5 moles de una cetona o de una mezcla de ceto-
nas. La vasija se enfría con hielo seco y acetona a una
15 temperatura de unos -35°C y se introducen de 5 a 10 g de
amoníaco y 5 moles (135 g) de cianuro de hidrógeno, en can-
tidades suficientemente pequeñas para evitar que ascienda
la temperatura en la vasija. Se cierra la vasija, se ca-
lienta a la temperatura ambiente (alrededor de 20°C) y
20 se presuriza a 50 psi ($3,5 \text{ kg/cm}^2$) con amoníaco. Después
la mezcla de reacción se calienta a 40°C durante 8 horas
mientras se mantiene la presión de amoníaco a 50 psi
($3,5 \text{ kg/cm}^2$).

25 Después la vasija se enfría a la temperatura am-
biente y se descarga su contenido.



1 De esta manera se obtienen aminonitrilos con rendimientos del 85-97 %, como ilustra la siguiente tabla:

TABLA I

5

<u>Cetona</u>	<u>Aminonitrilo(s)</u>	<u>Rendimiento de aminotri- lo(s), %</u>
Metil-etil-	2-amino-2-metilbutironitri- lo	85-90
Metil-n-butil-	2-amino-2-metilhexanonitri- lo	88-92
10 Metil-n-amil-	2-amino-2-metilheptanoni- trilo	90-95
Metil-etil-/me- til-n-butil-	2-amino-2-metilbutironitri- lo/2-amino-2-metilhexanoni- trilo	85-90,5
Metil-etil-/me- til-n-amil-	2-amino-2-metilbutironitri- lo/2-amino-2-metilheptano- nitrilo	90-93,5

15

PREPARACIONES DE AZONITRILOS LIQUIDOS

EJEMPLO 1

20

Seiscientos gramos de una mezcla equimolecular de 2-amino-2-metilbutironitrilo y 2-amino-2-metilhexanonitrilo preparados a partir de cantidades equimoleculares de metil-etil-cetona y metil-n-butil-cetona como se ha descrito antes contienen 4,55 moles de aminonitrilos. La mezcla se purga con aire durante 1 hora para separar el amoniaco antes de ser utilizada.

25

En un reactor metálico con forro de vidrio, de 30 litros de capacidad, equipado con un dispositivo para



1 la medida de la temperatura, un agitador de paletas múlti-
ples impulsado a motor y entradas de adición de líquidos,
se cargan 8,5 litros de metanol absoluto. El reactor es-
tá cubierto de una camisa para la refrigeración con una
5 mezcla circulante de hielo seco y acetona y el metanol
contenido en el reactor se enfría a -10°C . Agitando rápida-
mente, se añaden simultáneamente al reactor, a través de
las entradas, la mezcla de aminonitrilo y 4,06 kg de una
solución al 15,0 % de hipoclorito sódico en agua, a veloci-
10 dades tales que las adiciones resultan completadas simul-
táneamente en 1 hora. La relación molar de NaOCl a amino-
nitrilo es de 1,8. Se continúa agitando y enfriando duran-
te 10 minutos, después de los cuales la mezcla de reacción
se deja calentar a 10°C , cuya temperatura se mantiene du-
15 rante 15 minutos. Durante un periodo de tiempo de 10 minu-
tos, se añaden a la mezcla alrededor de 5,7 litros de agua
enfriada a 10°C .

Para descomponer las especies oxidantes orgáni-
cas e inorgánicas indeseables que de otra forma contamina-
20 rían gravemente al producto azonitrilo, en particular los
compuestos de cloruro de nitrógeno orgánicos, la mezcla
de reacción se acidula a un pH de 2,0 con ácido clorhídri-
co y se añade una solución de 190 g de bisulfito sódico en
1,3 litros de agua, también acidulada a un pH de 2,0. La
25 mezcla se agita rápidamente durante 15 minutos.



1 Al permanecer en reposo, la mezcla se separa en
dos fases. La capa superior de producto líquido se sepa-
ra y se lava con una solución acuosa al 10 % de bicarbo-
nato sódico, después con agua y luego se seca sobre sul-
5 fato sódico anhidro. Un ensayo con yoduro potásico acidu-
lado indica que no hay presente ninguna especie oxidante.

El producto, un líquido amarillo pálido de poca
viscosidad, pesa 450 g. Un análisis del líquido para de-
terminar el contenido en azonitrilo indica que el produc-
10 to tiene una pureza del 90 %, de manera que el rendimien-
to es del 81 %. La composición de azonitrilo es una mez-
cla de dos azonitrilos simétricos, 2,2'-azo-bis(2-metil-
butironitrilo) y 2,2'-azo-bis(2-metilhexanonitrilo) y un
azonitrilo asimétrico, 2-[(1-ciano-1-metilpropil)azo]-2-
15 metilhexanonitrilo, a una relación molar de 1:1:2; tiene
un intervalo de congelación comprendido entre -20°C y
 -25°C .

Este producto líquido es muy eficaz como catali-
zador de cualquier polimerización de etileno incluida la
20 producción de polietileno de alta presión (baja densidad)
por procedimientos convencionales, a concentraciones de
0,005 %, 0,01 % y 1,0 % en peso del producto líquido no
diluido, calculado sobre el peso de etileno polimerizado.
También funciona eficientemente como iniciador de cual-
25 quier copolimerización de etileno, incluida la polimeri-



1975

1 zación de etileno y acetato de vinilo (80/20), etileno y
ácido metacrílico (90/10) y etileno/metacrilato de meti-
lo/ácido metacrílico (70/25/5) por procedimientos conven-
5 cionales, a una concentración de 0,1 % calculada sobre el
peso de los monómeros.

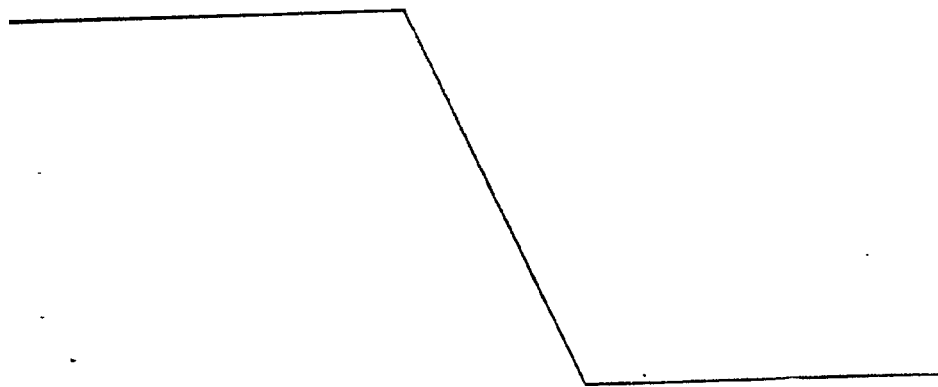
EJEMPLOS 2-7

Se obtienen mezclas líquidas de 2,2'-azo-bis(2-
metilbutironitrilo) C, 2,2'-azo-bis(2-metilhexanonitri-
lo) D y 2-[(1-ciano-1-metilpropil)azo]-2-metilhexanonitri-
10 lo E, por reacción de 2-amino-2-metilbutironitrilo A y
2-amino-2-metilhexanonitrilo B, preparados a partir de
metil-etil-cetona y metil-n-butil-cetona en proporciones
variables, empleando el procedimiento aquí descrito. Los
resultados están tabulados a continuación.

15

20

25





L.

TABLA II

Ej.	Relación A:B	Rendimiento de azonitrilos (%)	Intervalo de congelación de los azonitrilos (°C)	Relación de azonitrilos G:D:E
2	2,5:1	60	+25 a +15	6,3:1:5
3	2,0:1	72	0 a -10	4:1:4
4	1,5:1	70	-12 a -20	2,3:1:3
5	1:1,5	72	-12 a -20	1:2,3:3
6	1:2,0	68	0 a -10	1:4:4
7	1:2,5	65	+25 a +15	1:6,3:5

10

15

20

25

1.

TABLA II

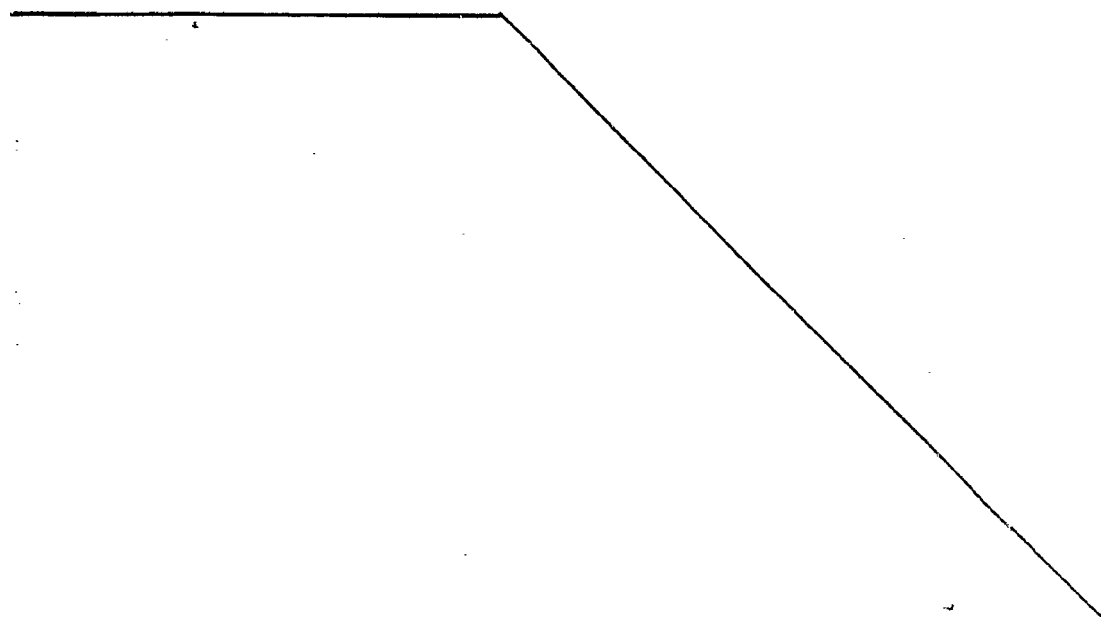
<u>Ej.</u>	<u>Relación A:B</u>	<u>Rendimiento de azonitrilos (%)</u>	<u>Intervalo de congelación de los azonitrilos (°C)</u>	
2	2,5:1	60	+25 a +15	
5	3	2,0:1	72	0 a -10
4	1,5:1	70	-12 a -20	
5	1:1,5	72	-12 a -20	
6	1:2,0	68	0 a -10	
7	1:2,5	65	+25 a +15	

10

15

20

25



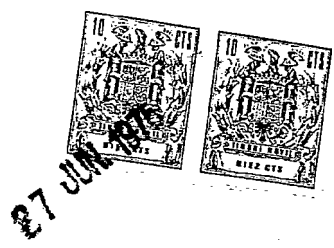
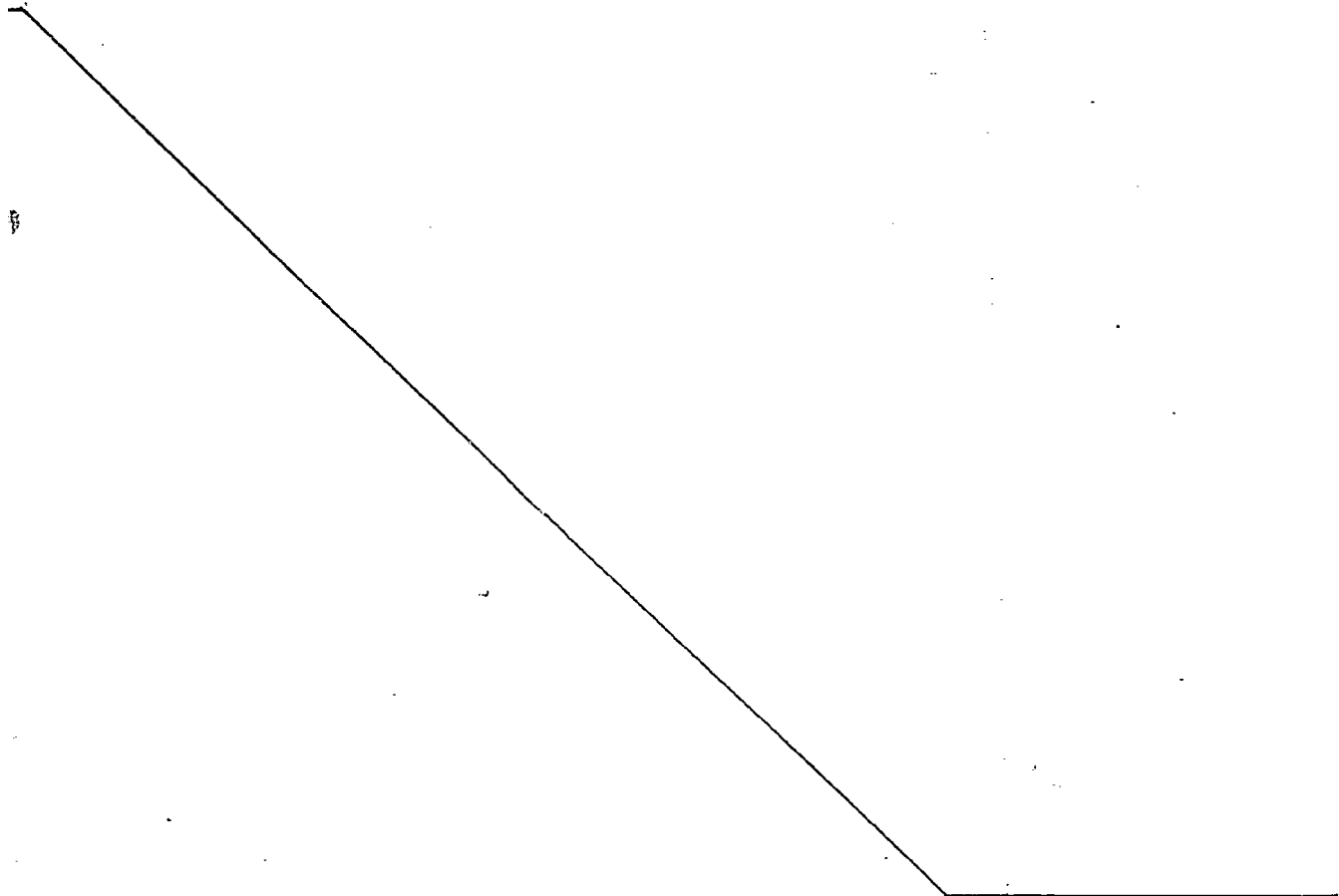


TABLA II

<u>Porcentaje de azonitrilos (%)</u>	<u>Intervalo de congelación de los azonitrilos (°C)</u>	<u>Relación de azonitrilos G:D:E</u>
0	+25 a +15	6,3:1:5
2	0 a -10	4:1:4
0	-12 a -20	2,3:1:3
2	-12 a -20	1:2,3:3
8	0 a -10	1:4:4
5	+25 a +15	1:6,3:5

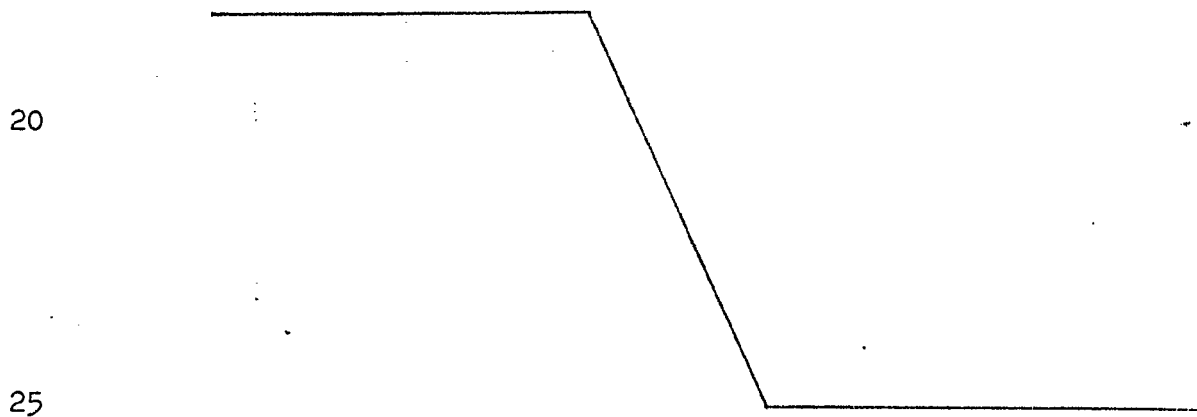




1 Los anteriores azonitrilos líquidos son inicia-
dores eficaces para la polimerización del etileno bajo
alta presión, a concentraciones de 0,005 a 1 % en peso
de la mezcla de azonitrilos, calculada sobre el peso del
5 monómero. Los azonitrilos producidos se utilizan a con-
centraciones de 10 a 85 % en peso de la mezcla de azoni-
trilos, diluídos con hexano.

EJEMPLOS 8-10

10 Se preparan unas mezclas líquidas de 2,2'-azo-
bis(2-metilbutironitrilo) C, 2,2'-azo-bis(2-metilhexano-
nitrilo) D y 2-[(1-ciano-1-metilpropil)azo]-2-metilhexa-
nitrilo E, como se ha descrito en el Ejemplo 1, a excep-
ción de que se modifican las relaciones molares de hipoclorito
sódico a aminonitrilo. Los resultados están tabu-
15 lados a continuación.





27 JUN 1972

TABLA III

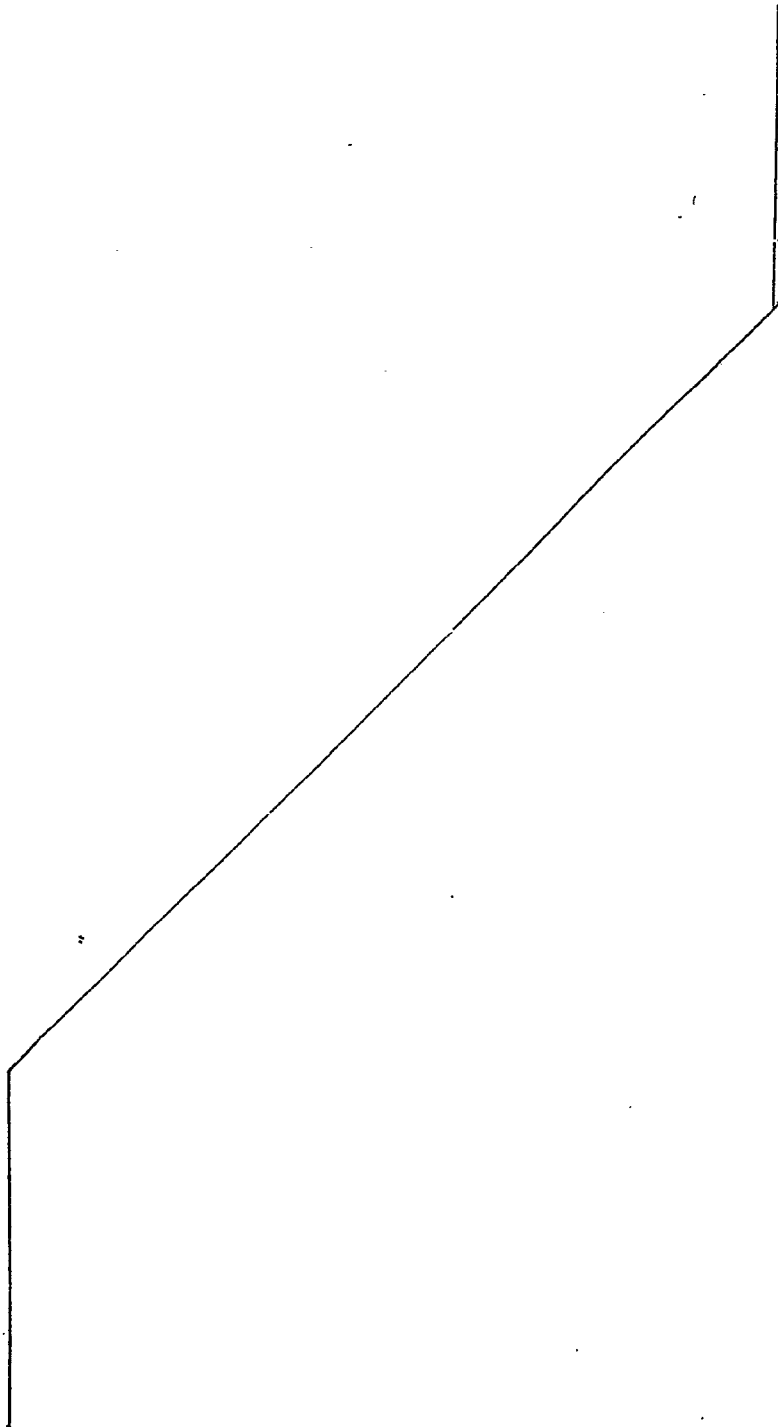
Relación molar NaOCl:amí
nitrilo

Rendimiento de
azonitrilos (%)

Intervalo de congelación
de los azonitrilos (°C)

Relación de azo
nitrilos C:D:E

Ej.	Relación molar NaOCl:amí nitrilo	Rendimiento de azonitrilos (%)	Intervalo de congelación de los azonitrilos (°C)	Relación de azo nitrilos C:D:E
8	1,2:1,0	65	-20 a -25	1:1:2
9	1,5:1,0	75	-20 a -25	1:1:2
10	2,5:1,0	60	-20 a -25	1:1:2



1

5

10

15

20

25

1

TABLA III

<u>Ej.</u>	<u>Relación molar NaOCl:ami nonitrilo</u>	<u>Rendimiento de azonitrilos (%)</u>	<u>Intervalo de c de los azonit:</u>
8	1,2:1,0	65	-20 a
9	1,5:1,0	75	-20 a
10	2,5:1,0	60	-20 a

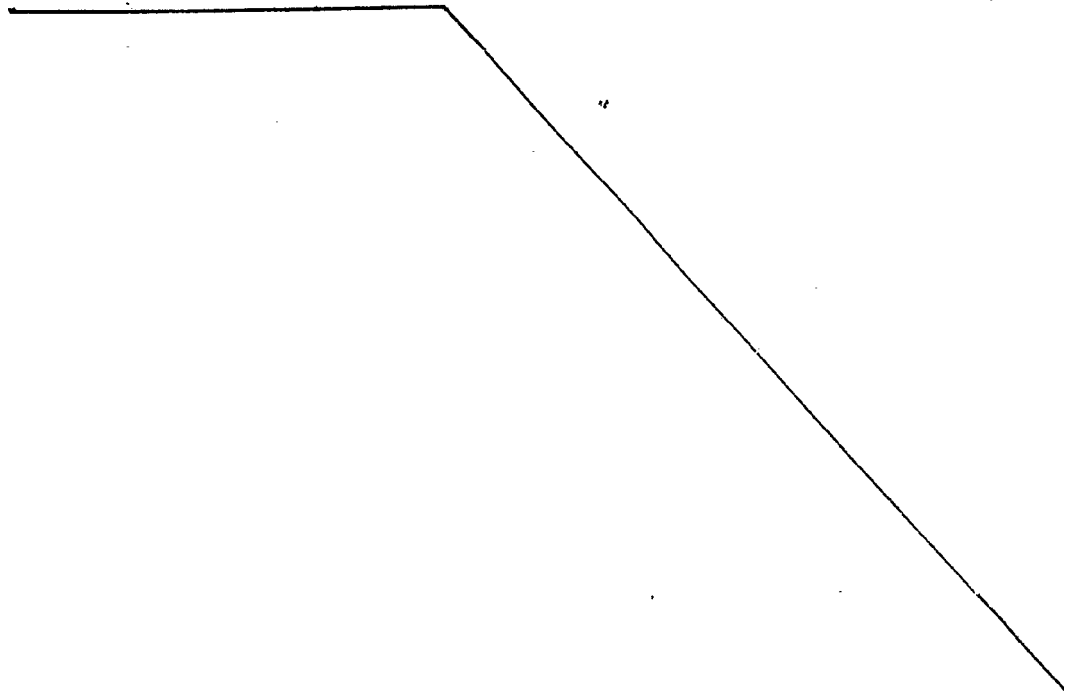
5

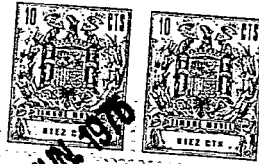
10

15

20

25

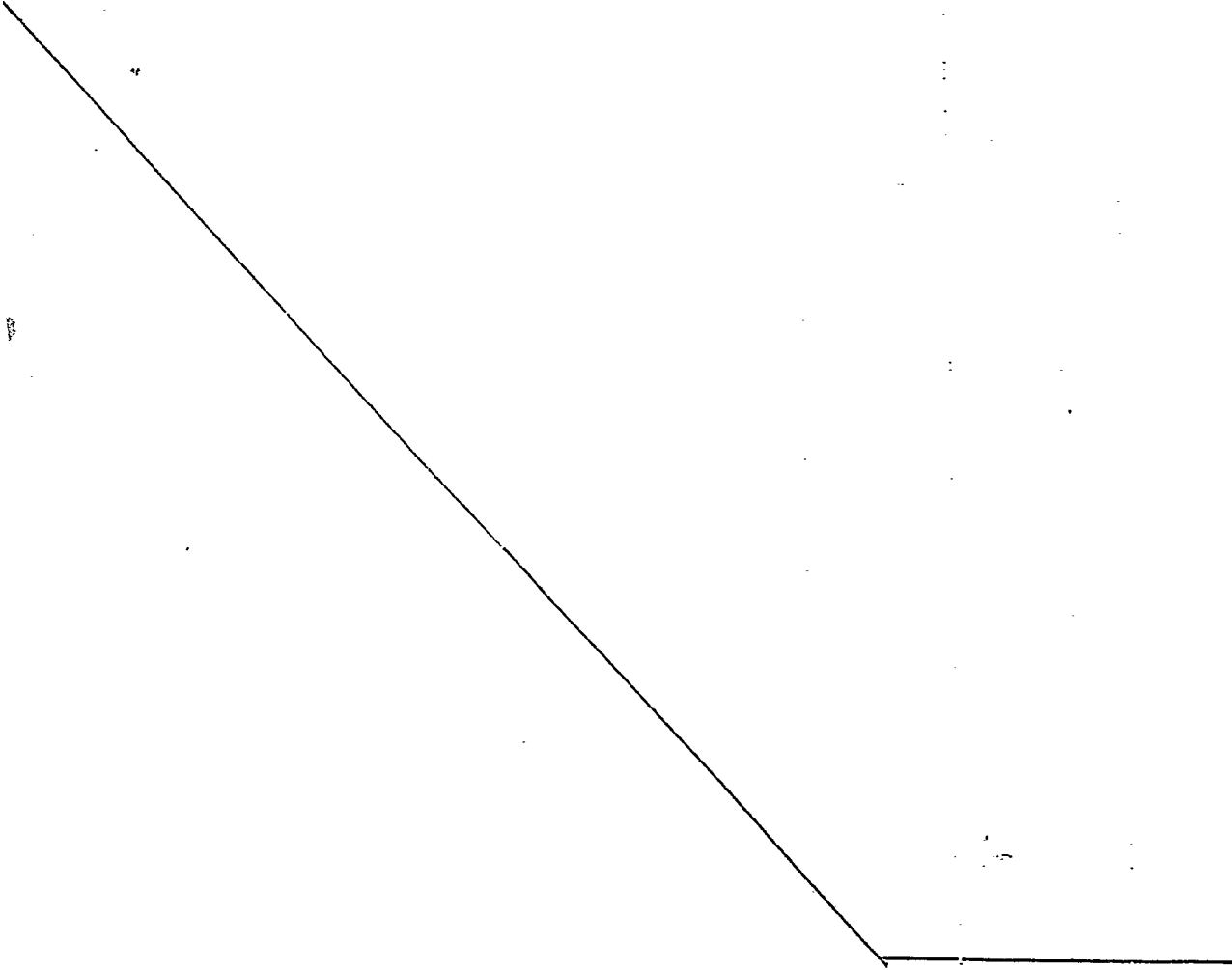




27 JUN 1970

TABLA III

<u>ni</u>	<u>Rendimiento de azonitrilos (%)</u>	<u>Intervalo de congelación de los azonitrilos (°C)</u>	<u>Relación de azo nitrilos C:D:E</u>
	65	-20 a -25	1:1:2
	75	-20 a -25	1:1:2
	60	-20 a -25	1:1:2



27 JUN 1975
10 30 AM
RECEIVED
BUREAU OF CHEMISTRY

1

EJEMPLOS 11-14

5

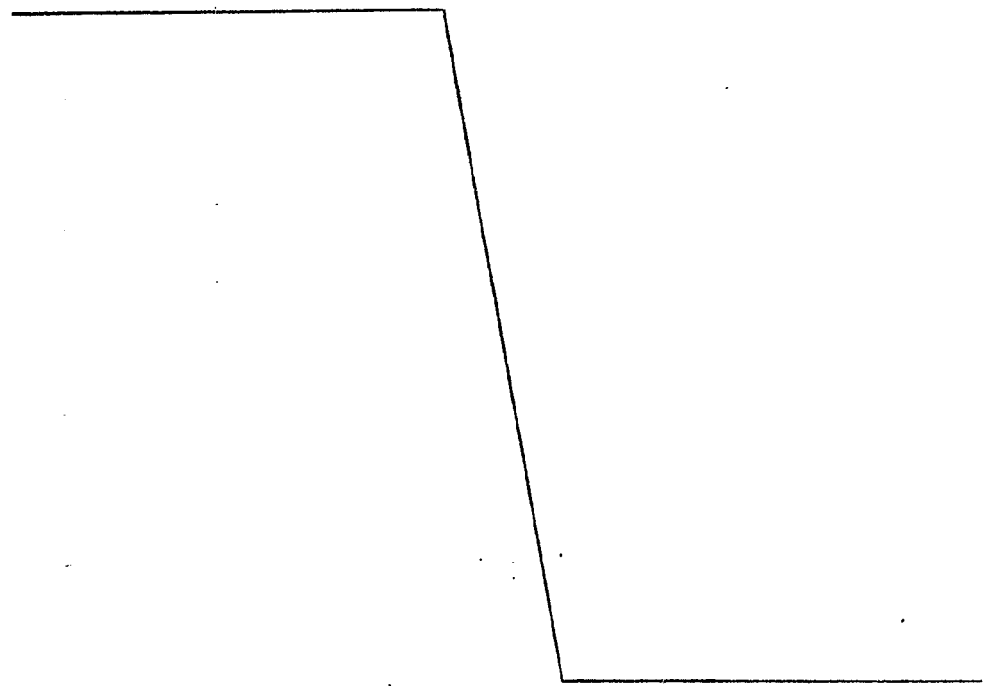
Se preparan mezclas líquidas de 2,2'-azo-bis(2-metilbutironitrilo) G, 2,2'-azo-bis(2-metilhexanonitrilo) D y 2-[(1-ciano-1-metilpropil)azo]-2-metilhexanonitrilo E, como se ha descrito en el Ejemplo 1 a excepción de que en la etapa de conversión se utilizan temperaturas distintas de -10°C . Los resultados están tabulados a continuación:

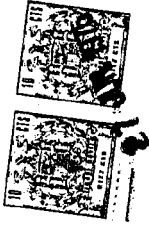
10

15

20

25

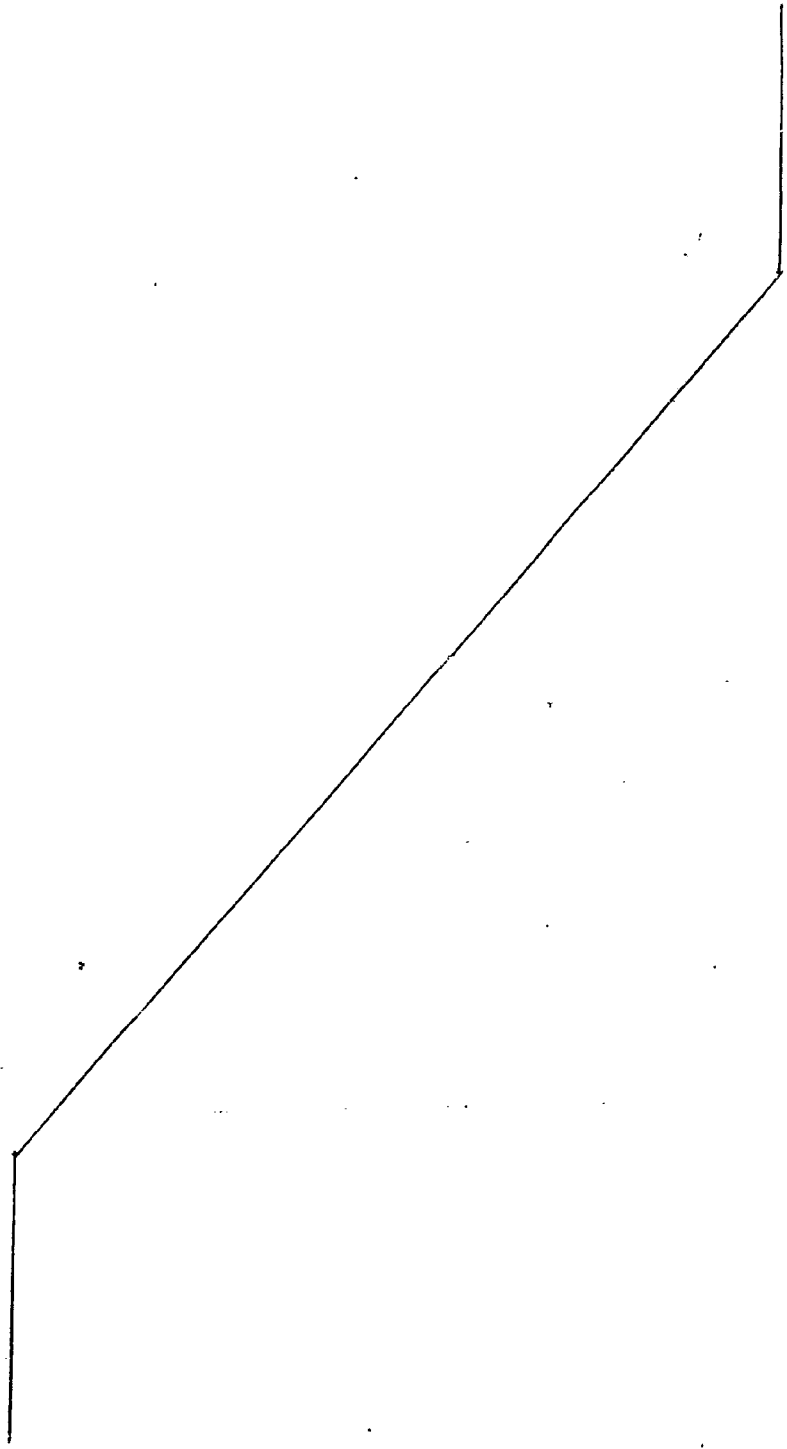




1

TABLA IV

<u>Ej.</u>	<u>Temperatura de con- versión oxidativa, °C</u>	<u>Rendimiento de azonitrilos (%)</u>	<u>Intervalo de congelación de los azonitrilos (°C)</u>	<u>Relación de azó nitrilos C:D:E</u>
11	-25	62	-20 a -25	1:1:2
12	-15	70	-20 a -25	1:1:2
13	-5	75	-20 a -25	1:1:2
14	0	68	-20 a -25	1:1:2



10

15

20

25

1

TABLA IV

<u>Ej.</u>	<u>Temperatura de con- versión oxidativa, °C</u>	<u>Rendimiento de azonitrilos (%)</u>	<u>Intervalo de congela- de los azonitrilos</u>
11	-25	62	-20 a -25
12	-15	70	-20 a -25
13	- 5	75	-20 a -25
14	0	68	-20 a -25

5

10

15

20

25

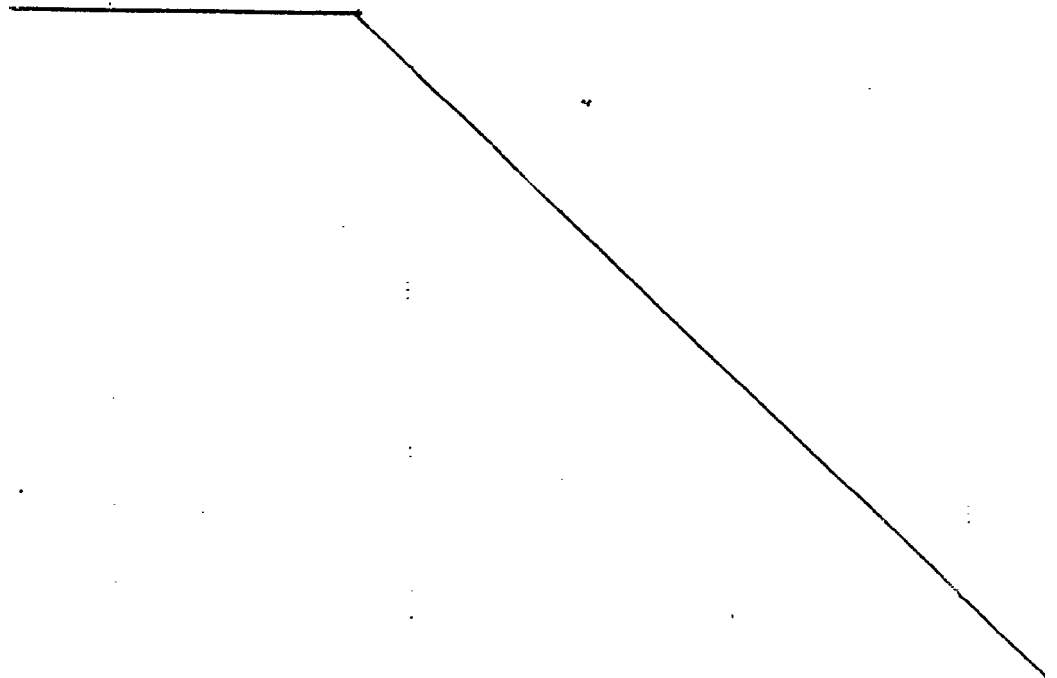
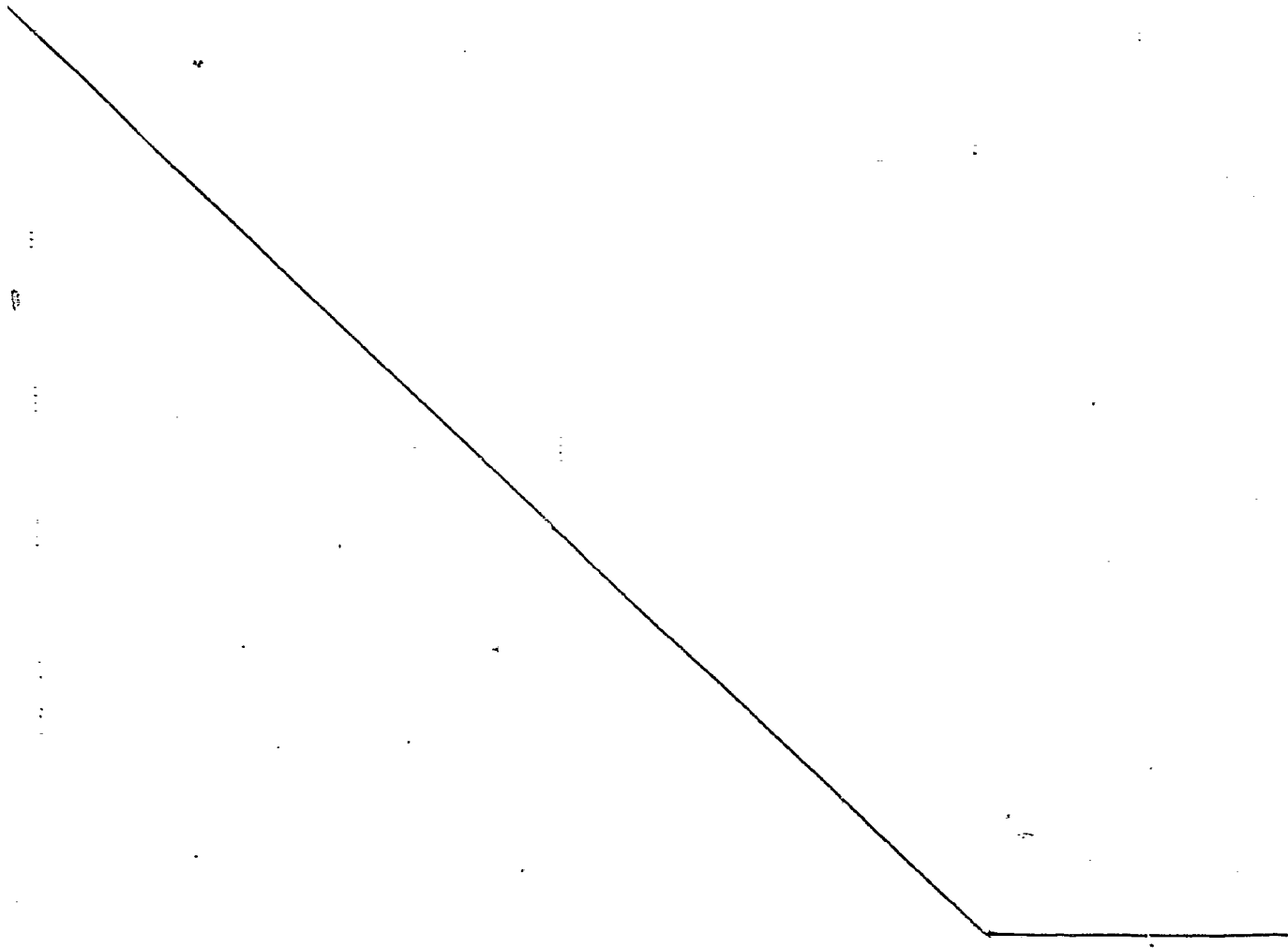




TABLA IV

<u>°C</u>	<u>Rendimiento de azonitrilos (%)</u>	<u>Intervalo de congelación de los azonitrilos (°C)</u>	<u>Relación de azó nitrilos C:D:E</u>
	62	-20 a -25	1:1:2
	70	-20 a -25	1:1:2
	75	-20 a -25	1:1:2
	68	-20 a -25	1:1:2





1

EJEMPLOS 15-18

5

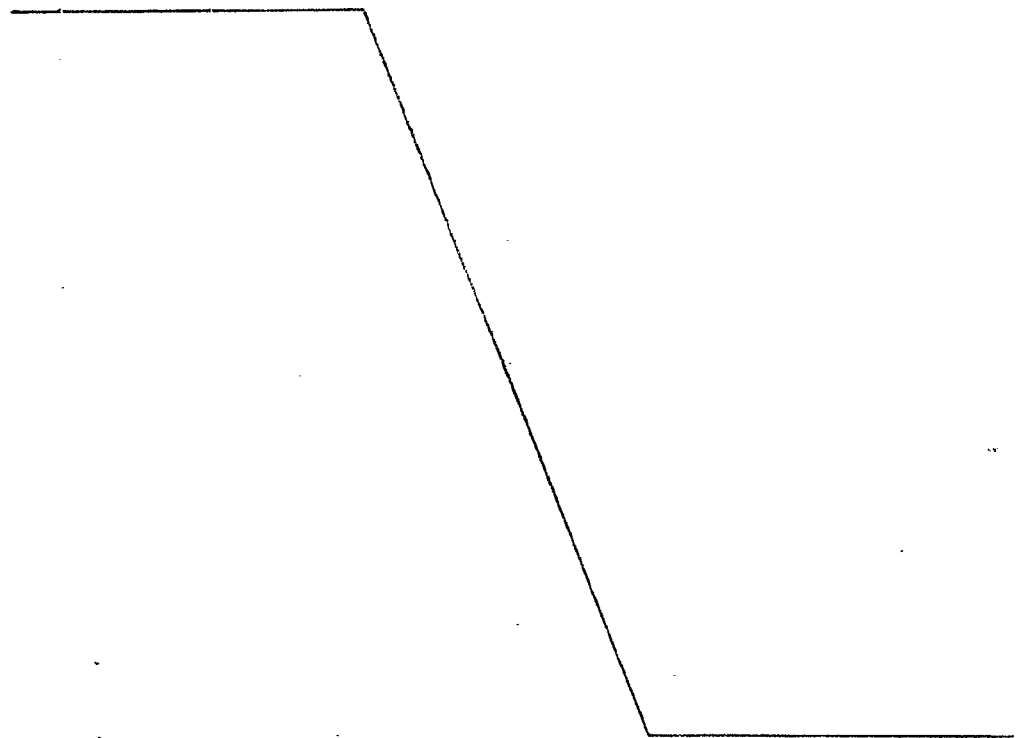
Se preparan mezclas líquidas de 2,2'-azo-bis(2-metilbutironitrilo) C, 2,2'-azo-bis(2-metilhexanonitrilo) D y 2-[(1-ciano-1-metilpropil)azo]-2-metilhexanonitrilo E, como se ha descrito en el Ejemplo 1 a excepción de que se modifican los tiempos de adición en la etapa oxidativa. Los resultados están tabulados a continuación:

10

15

20

25





1

TABLA V

Ej.	Tiempo de adición (minutos)	Rendimiento de azonitrilos (%)	Intervalo de congelación de los azonitrilos (°C)	Relación de azo-nitrilos C:D:E
15	15	67	-20 a -25	1:1:2
16	30	75	-20 a -25	1:1:2
17	90	74	-20 a -25	1:1:2
18	120	73	-20 a -25	1:1:2

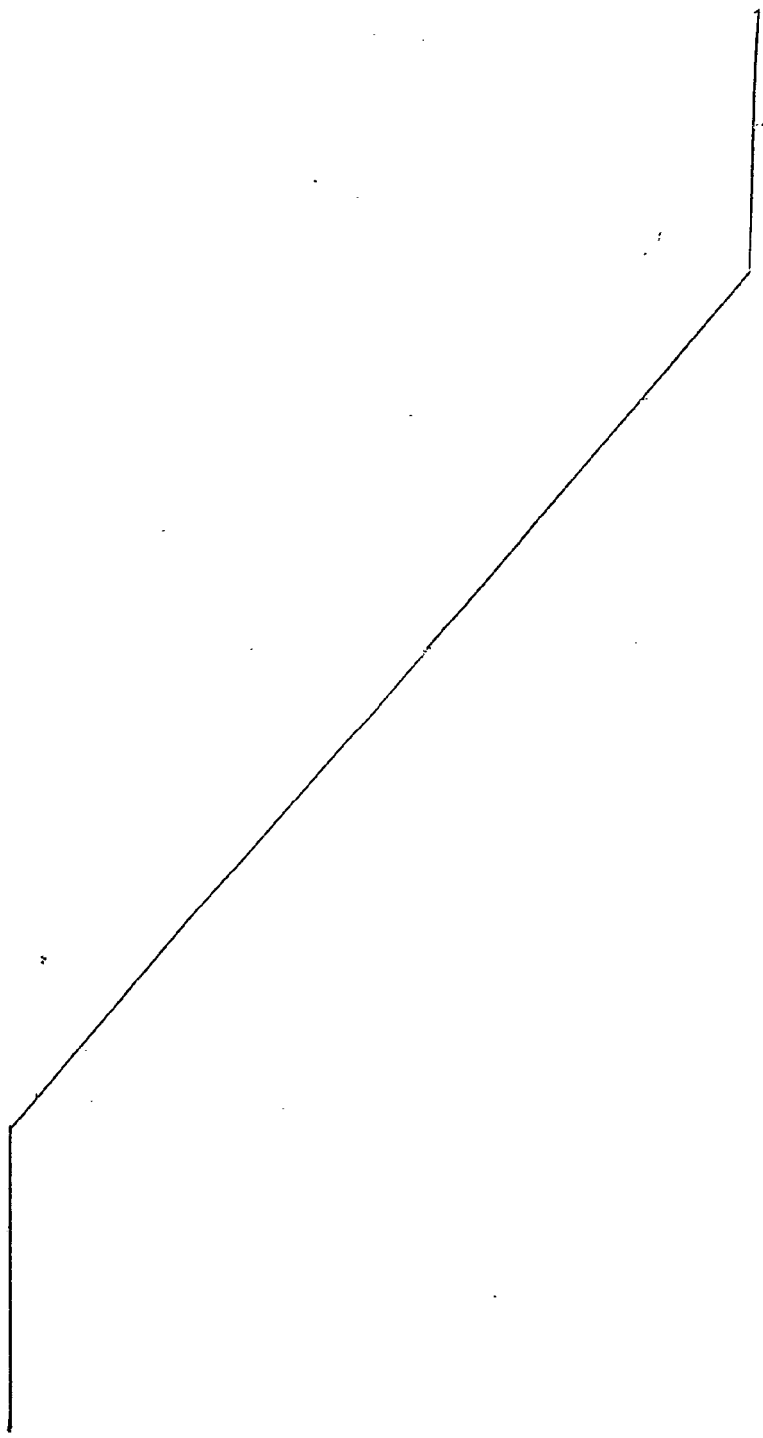
5

10

15

20

25



1

TABLA V

<u>Ej.</u>	<u>Tiempo de adición (minutos)</u>	<u>Rendimiento de azonitrilos (%)</u>	<u>Intervalo de congelación de los azonitrilos (°)</u>
5	15	67	-20 a -25
	16	75	-20 a -25
	17	74	-20 a -25
	18	73	-20 a -25

10

15

20

25

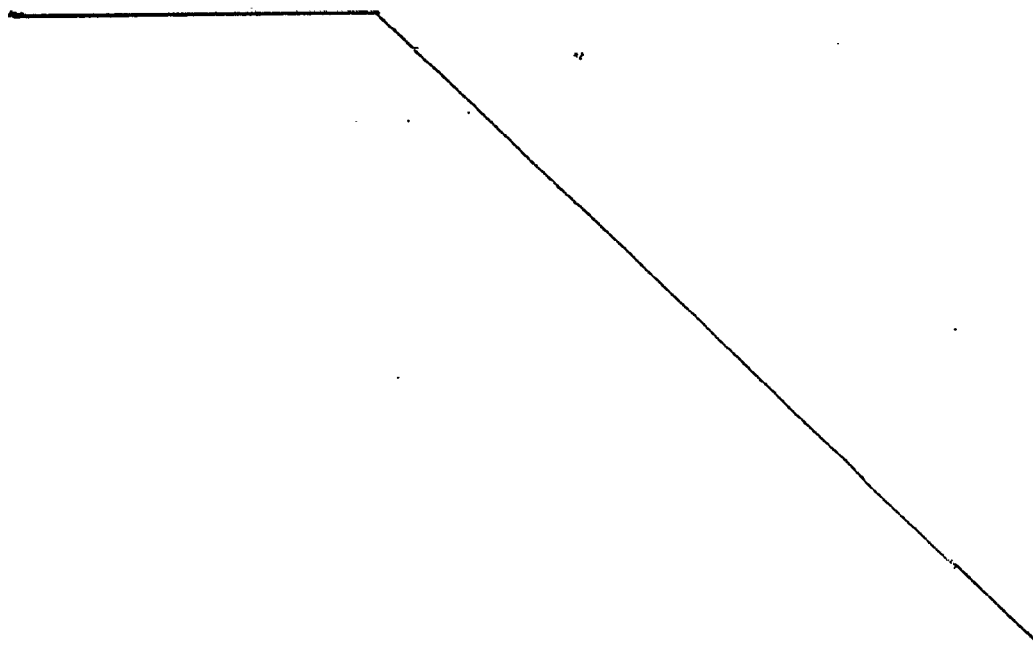
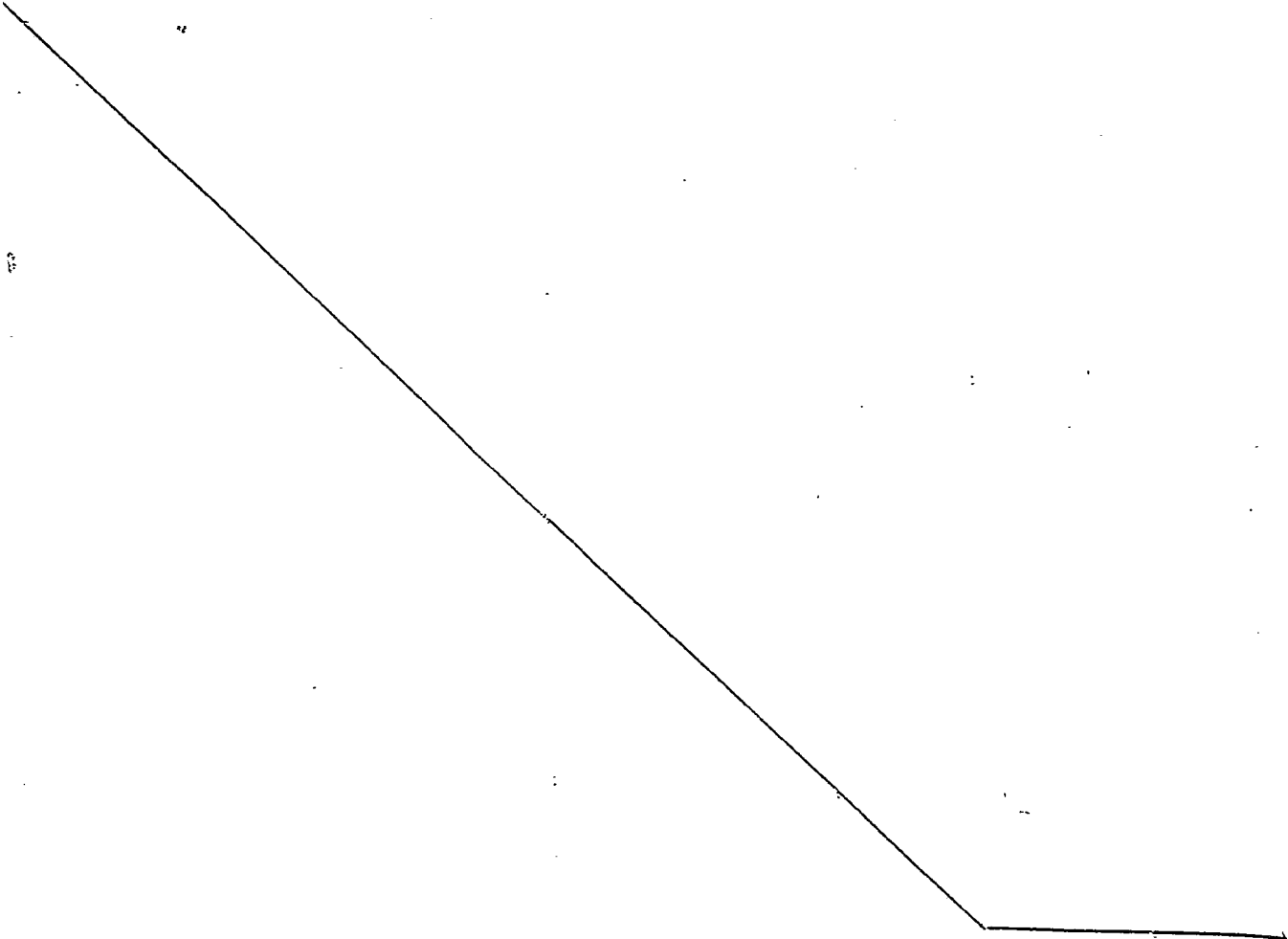




TABLA V

<u>Rendimiento de azonitrilos (%)</u>	<u>Intervalo de congelación de los azonitrilos (°C)</u>	<u>Relación de azo- nitrilos C:D:E</u>
67	-20 a -25	1:1:2
75	-20 a -25	1:1:2
74	-20 a -25	1:1:2
73	-20 a -25	1:1:2



27 JUN 1960



1

EJEMPLOS 19-27

Se producen azonitrilos líquidos a partir de mezclas equimoleculares de dos aminonitrilos, por el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, y los resultados están tabulados a continuación:

5

10

15

20

25

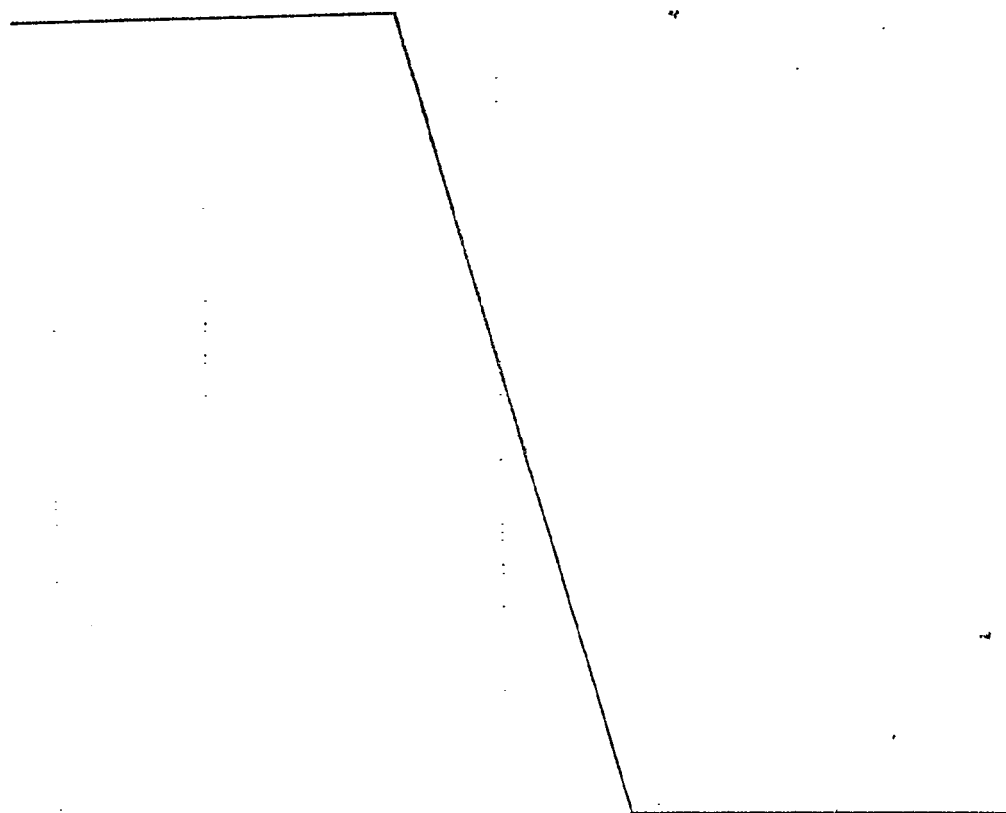




TABLA VI

Ri.	Sistema de aminonitrilos	Productos	Intervalo de con- gelación del pro- ducto (°C)	Relación de azonitrilos C:D:E
19	2-amino-2-metilbutironi- trilo 2-amino-2-metilheptanoni- trilo	G 2,2'-azo-bis(2-metilbutironitrilo) D 2,2'-azo-bis(2-metilheptanonitrilo) E 2-[(1-ciano-1-metilpropil)azo]-2- metilheptanonitrilo	-20 a -25	1:1:2
20	2-amino-2-metilbutironi- trilo 2-amino-2-etilhexanonitri- lo	G 2,2'-azo-bis(2-metilbutironitrilo) D 2,2'-azo-bis(2-etilhexanonitrilo) E 2-[(1-ciano-1-metilpropil)azo]-2- etilhexanonitrilo	-20 a -25	1:1:2
21	2-amino-2-metilbutironi- trilo 2-amino-2-etilheptanoni- trilo	G 2,2'-azo-bis(2-metilbutironitrilo) D 2,2'-azo-bis(2-etilheptanonitrilo) E 2-[(1-ciano-1-metilpropil)azo]-2- etilheptanonitrilo	-20 a -25	1:1:2
22	2-amino-2-metilbutironi- trilo 2-amino-2-metiloctanoni- trilo	G 2,2'-azo-bis(2-metilbutironitrilo) D 2,2'-azo-bis(2-metiloctanonitrilo) E 2-[(1-ciano-1-metilpropil)azo]-2- metiloctanonitrilo	- 5 a -15	1:1:2
23	2-amino-2-metilhexanoni- trilo 2-amino-2-metiloctanoni- trilo	G 2,2'-azo-bis(2-metilhexanonitrilo) D 2,2'-azo-bis(2-metiloctanonitrilo) E 2-[(1-ciano-1-metilpentil)azo]-2- metiloctanonitrilo	- 5 a -15	1:1:2

17

5

10

15

20

25

1

TABLA VI

<u>Ej.</u>	<u>Sistema de aminonitrilos</u>	<u>Productos</u>
5	19 2-amino-2-metilbutironi- trilo 2-amino-2-metilheptanoni- trilo	C 2,2'-azo-bis(2-metilbutironitrilo) D 2,2'-azo-bis(2-metilheptanonitrilo) E 2-[(1-ciano-1-metilpropil)azo]-2- metilheptanonitrilo
10	20 2-amino-2-metilbutironi- trilo 2-amino-2-etilhexanonitri- lo	C 2,2'-azo-bis(2-metilbutironitrilo) D 2,2'-azo-bis(2-etilhexanonitrilo) E 2-[(1-ciano-1-metilpropil)azo]-2- etilhexanonitrilo
	21 2-amino-2-metilbutironi- trilo 2-amino-2-etilheptanoni- trilo	C 2,2'-azo-bis(2-metilbutironitrilo) D 2,2'-azo-bis(2-etilheptanonitrilo) E 2-[(1-ciano-1-metilpropil)azo]-2- etilheptanonitrilo
15	22 2-amino-2-metilbutironi- trilo 2-amino-2-metiloctanonitri- lo	C 2,2'-azo-bis(2-metilbutironitrilo) D 2,2'-azo-bis(2-metiloctanonitrilo) E 2-[(1-ciano-1-metilpropil)azo]-2- metiloctanonitrilo
20	23 2-amino-2-metilhexanonitri- lo 2-amino-2-metiloctanonitri- lo	C 2,2'-azo-bis(2-metilhexanonitrilo) D 2,2'-azo-bis(2-metiloctanonitrilo) E 2-[(1-ciano-1-metilpentil)azo]-2- metiloctanonitrilo

25



TABLA. VI

<u>Productos</u>	<u>Intervalo de con gelación del pro ducto (°C)</u>	<u>Relación de azonitrilos C:D:E</u>
C 2,2'-azo-bis(2-metilbutironitrilo)	-20 a -25	1:1:2
D 2,2'-azo-bis(2-metilheptanonitrilo)		
E 2-[(1-ciano-1-metilpropil)azo]-2-metilheptanonitrilo		
C 2,2'-azo-bis(2-metilbutironitrilo)	-20 a -25	1:1:2
D 2,2'-azo-bis(2-etilhexanonitrilo)		
E 2-[(1-ciano-1-metilpropil)azo]-2-etilhexanonitrilo		
C 2,2'-azo-bis(2-metilbutironitrilo)	-20 a -25	1:1:2
D 2,2'-azo-bis(2-etilheptanonitrilo)		
E 2-[(1-ciano-1-metilpropil)azo]-2-etilheptanonitrilo		
C 2,2'-azo-bis(2-metilbutironitrilo)	- 5 a -15	1:1:2
D 2,2'-azo-bis(2-metiloctanonitrilo)		
E 2-[(1-ciano-1-metilpropil)azo]-2-metiloctanonitrilo		
C 2,2'-azo-bis(2-metilhexanonitrilo)	- 5 a -15	1:1:2
D 2,2'-azo-bis(2-metiloctanonitrilo)		
E 2-[(1-ciano-1-metilpentil)azo]-2-metiloctanonitrilo		



TABLA VI (continuación)

Ej.	Sistema de aminonitrilos	Productos	Intervalos de con- gelación del pro- ducto (°C)	Relación de azonitrilos G:D:E
5	24	2-amino-2-metilpentanoni- trilo 2-amino-2-etilhexanonitri- lo	- 5 a -15	1:1:2
		C 2,2'-azo-bis(2-metilpentanonitrilo) D 2,2'-azo-bis(2-etilhexanonitrilo) E 2-[(1-ciano-1-metilbutil)azo]-2- etilhexanonitrilo		
	25	2-amino-2-metilpentanoni- trilo 2-amino-2-etilheptanoni- trilo	- 5 a -15	1:1:2
		C 2,2'-azo-bis(2-metilpentanonitrilo) D 2,2'-azo-bis(2-etilheptanonitrilo) E 2-[(1-ciano-1-metilbutil)azo]-2- etilheptanonitrilo		
10	26	2-amino-2-metilhexanoni- trilo 2-amino-2-metilheptanoni- trilo	+20 a +10	1:1:2
		C 2,2'-azo-bis(2-metilhexanonitrilo) D 2,2'-azo-bis(2-metilheptanonitrilo) E 2-[(1-ciano-1-metilpentil)azo]-2- metilheptanonitrilo		
	27	2-amino-2-metilpentano- nitriilo 2-amino-2-metiloctanoni- trilo	+20 a +10	1:1:2
		C 2,2'-azo-bis(2-metilpentanonitrilo) D 2,2'-azo-bis(2-metiloctanonitrilo) E 2-[(1-ciano-1-metilbutil)azo]-2- metiloctanonitrilo		
15	28	2-amino-2-metilpentanoni- trilo 2-amino-2-metilhexanoni- trilo	+20 a +10	1:1:2
		C 2,2'-azo-bis(2-metilpentanonitrilo) D 2,2'-azo-bis(2-metilhexanonitrilo) E 2-[(1-ciano-1-metilbutil)azo]-2- metilhexanonitrilo		
20	29	2-amino-2-metilpentano- nitriilo 2-amino-2-metilheptanoni- trilo	+20 a +10	1:1:2
		C 2,2'-azo-bis(2-metilpentanonitrilo) D 2,2'-azo-bis(2-metilheptanonitrilo) E 2-[(1-ciano-1-metilbutil)azo]-2- metilheptanonitrilo		

7

TABLA VI (continuación)

Ej.	Sistema de aminonitrilos	Productos
5	24 2-amino-2-metilpentanonitrilo 2-amino-2-etilhexanonitrilo	C 2,2'-azo-bis(2-metilpentanonitrilo) D 2,2'-azo-bis(2-etilhexanonitrilo) E 2-[(1-ciano-1-metilbutil)azo]-2-etilhexanonitrilo
	25 2-amino-2-metilpentanonitrilo 2-amino-2-etilheptanonitrilo	C 2,2'-azo-bis(2-metilpentanonitrilo) D 2,2'-azo-bis(2-etilheptanonitrilo) E 2-[(1-ciano-1-metilbutil)azo]-2-etilheptanonitrilo
10	26 2-amino-2-metilhexanonitrilo 2-amino-2-metilheptanonitrilo	C 2,2'-azo-bis(2-metilhexanonitrilo) D 2,2'-azo-bis(2-metilheptanonitrilo) E 2-[(1-ciano-1-metilpentil)azo]-2-metilheptanonitrilo
	27 2-amino-2-metilpentanonitrilo 2-amino-2-metiloctanonitrilo	C 2,2'-azo-bis(2-metilpentanonitrilo) D 2,2'-azo-bis(2-metiloctanonitrilo) E 2-[(1-ciano-1-metilbutil)azo]-2-metiloctanonitrilo
15	28 2-amino-2-metilpentanonitrilo 2-amino-2-metilhexanonitrilo	C 2,2'-azo-bis(2-metilpentanonitrilo) D 2,2'-azo-bis(2-metilhexanonitrilo) E 2-[(1-ciano-1-metilbutil)azo]-2-metilhexanonitrilo
	29 2-amino-2-metilpentanonitrilo 2-amino-2-metilheptanonitrilo	C 2,2'-azo-bis(2-metilpentanonitrilo) D 2,2'-azo-bis(2-metilheptanonitrilo) E 2-[(1-ciano-1-metilbutil)azo]-2-metilheptanonitrilo

20

25

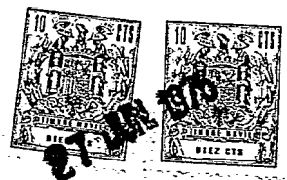


TABLA VI (continuación)

<u>s</u>	<u>Productos</u>	<u>Intervalos de con- gelación del pro- ducto (°C)</u>	<u>Relación de azonitrilos C:D:E</u>
<u>i</u>	C 2,2'-azo-bis(2-metilpentanonitrilo)	- 5 a -15	1:1:2
	D 2,2'-azo-bis(2-etilhexanonitrilo)		
<u>ri</u>	E 2-[(1-ciano-1-metilbutil)azo]-2-etilhexanonitrilo		
<u>i</u>	C 2,2'-azo-bis(2-metilpentanonitrilo)	- 5 a -15	1:1:2
	D 2,2'-azo-bis(2-etilheptanonitrilo)		
-	E 2-[(1-ciano-1-metilbutil)azo]-2-etilheptanonitrilo		
-	C 2,2'-azo-bis(2-metilhexanonitrilo)	+20 a +10	1:1:2
	D 2,2'-azo-bis(2-metilheptanonitrilo)		
<u>i</u>	E 2-[(1-ciano-1-metilpentil)azo]-2-metilheptanonitrilo		
	C 2,2'-azo-bis(2-metilpentanonitrilo)	+20 a +10	1:1:2
	D 2,2'-azo-bis(2-metiloctanonitrilo)		
-	E 2-[(1-ciano-1-metilbutil)azo]-2-metiloctanonitrilo		
<u>i</u>	C 2,2'-azo-bis(2-metilpentanonitrilo)	+20 a +10	1:1:2
	D 2,2'-azo-bis(2-metilhexanonitrilo)		
-	E 2-[(1-ciano-1-metilbutil)azo]-2-metilhexanonitrilo		
	C 2,2'-azo-bis(2-metilpentanonitrilo)	+20 a +10	1:1:2
	D 2,2'-azo-bis(2-metilheptanonitrilo)		
<u>i</u>	E 2-[(1-ciano-1-metilbutil)azo]-2-metilheptanonitrilo		



1

TABLA VI (continuación)

Ej. Sistema de aminonitrilos	Productos	Intervalo de con gelación del p.º ducto (ºC)	Relación de azonitrilos G:D:E
30 2-amino-2-metilhexanoni-trilo 2-amino-2-etilheptanoni-trilo	O 2,2'-azo-bis(2-metilhexanoni-trilo) D 2,2'-azo-bis(2-etilheptanoni-trilo) E 2-[(1-ciano-1-metilpentil)azo]-2-etilheptanoni-trilo	+20 a +10	1:1:2

5

10

15

20

25

1

TABLA VI (continuación)

5

<u>Ej.</u>	<u>Sistema de aminonitrilos</u>	<u>Productos</u>
30	2-amino-2-metilhexanonitrilo 2-amino-2-etilheptanonitrilo	C 2,2'-azo-bis(2-metilhexanonitrilo) D 2,2'-azo-bis(2-etilheptanonitrilo) E 2-[(1-ciano-1-metilpentil)azo]-2-etilheptanonitrilo

10

15

20

25

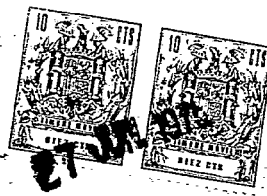


TABLA VI (continuación)

<u>Productos</u>	<u>Intervalo de con gelación del pro ducto (°C)</u>	<u>Relación de azonitrilos C:D:E</u>
G 2,2'-azo-bis(2-metilhexanonitrilo)	+20 a +10	1:1:2
D 2,2'-azo-bis(2-etilheptanonitrilo)		
E 2-[(1-ciano-1-metilpentil)azo]-2- etilheptanonitrilo		



27 JUN 1960

1 Todas las mezclas de azonitrilos de los ejemplos
anteriores son útiles como catalizadores de la polimeri-
zación como, por ejemplo, en la polimerización de etile-
no bajo alta presión. Los productos con unos puntos de
5 congelación entre -20 y -30°C pueden ser utilizados sin
ninguna mezcla o diluidos. Los productos con un punto de
congelación de 0 a -20°C pueden ser utilizados sin ningu-
na mezcla, especialmente los que tienen un punto de con-
gelación más próximo a -20°C pero es preferible diluirlos
10 con un disolvente adecuado. Los productos con un punto
de congelación de $+25^{\circ}\text{C}$ a 0°C son generalmente diluidos
en más proporción para su aplicación, en lugar de ser
utilizados sin ninguna mezcla.

15 En los siguientes ejemplos comparativos, se ilustra
gráficamente el carácter único de esta invención. Se ha-
cen reaccionar mezclas de aminonitrilos a una relación
molar de 1:1 para formar mezclas de azonitrilos a una
relación molar de C:D:E de 1:1:2. En todos los casos, el
producto es un sólido y no el producto de esta invención.
20 Una comparación de estos productos con los obtenidos me-
diante la práctica de esta invención indicada en los ejem-
plos anteriores ilustra el carácter único de la inven-
ción mediante la cual se obtienen mezclas líquidas de
azonitrilos.

25



TABLA VII

Ejemplo com- parativo	Sistema de aminonitrilos	Productos	Punto de fu- sión (°C)
5	A 2-amino-2-metilpropionitrilo 2-amino-2-metilbutironitrilo	2,2'-azo-bis(2-metilpropionitrilo) 2,2'-azo-bis(2-metilbutironitrilo) 2-[(1-ciano-1-metiletil)azo]-2- metilbutironitrilo	86
10	B 2-amino-2-metilhexanonitrilo 2-amino-2,5-dimetilhexanoni- trilo*	2,2'-azo-bis(2-metilhexanonitrilo) 2,2'-azo-bis(2,5-dimetilhexanonitrilo) 2-[(1-ciano-1-metilpentil)azo]-2,5- dimetilhexanonitrilo	74
15	C 2-amino-2-metilpentanonitrilo 2-amino-2,5-dimetilhexanoni- trilo*	2,2'-azo-bis(2-metilpentanonitrilo) 2,2'-azo-bis(2,5-dimetilhexanonitrilo) 2-[(1-ciano-1-metilbutil)azo]-2,5- dimetilhexanonitrilo	80

* Cadena ramificada

TABLA VII

<u>Ejemplo com parativo</u>	<u>Sistema de aminonitrilos</u>	<u>Productos</u>
5 A	2-amino-2-metilpropionitrilo 2-amino-2-metilbutironitrilo	2,2'-azo-bis(2-metilpro 2,2'-azo-bis(2-metilbu 2-[(1-ciano-1-metileti metilbutironitrilo
B	2-amino-2-metilhexanonitrilo 2-amino-2,5-dimetilhexanoni- trilo*	2,2'-azo-bis(2-metilhe: 2,2'-azo-bis(2,5-dimeti 2-[(1-ciano-1-metilpeni dimetilhexanonitrilo
10 C	2-amino-2-metilpentanonitrilo 2-amino-2,5-dimetilhexanoni- trilo*	2,2'-azo-bis(2-metilper 2,2'-azo-bis(2,5-dimeti 2-[(1-ciano-1-metilbuti dimetilhexanonitrilo

* Cadena ramificada

15

20

25



TABLA VII

<u>itrilos</u>	<u>Productos</u>	<u>Punto de fusión (°C)</u>
onitrilo	2,2'-azo-bis(2-metilpropionitrilo)	86
onitrilo	2,2'-azo-bis(2-metilbutironitrilo)	
	2-[(1-ciano-1-metiletil)azo]-2-metilbutironitrilo	
onitrilo	2,2'-azo-bis(2-metilhexanonitrilo)	74
exanoni-	2,2'-azo-bis(2,5-dimetilhexanonitrilo)	
	2-[(1-ciano-1-metilpentil)azo]-2,5-dimetilhexanonitrilo	
nonitrilo	2,2'-azo-bis(2-metilpentanonitrilo)	80
exanoni-	2,2'-azo-bis(2,5-dimetilhexanonitrilo)	
	2-[(1-ciano-1-metilbutil)azo]-2,5-dimetilhexanonitrilo	



1

Se sobreentiende que cualquiera de los componentes y condiciones mencionados como adecuados aquí pueden emplearse en lugar de su contrapartida en los ejemplos anteriores, y que, aunque la invención ha sido descrita con detalle considerable en lo que antecede, este detalle es exclusivamente con fines ilustrativos. Los expertos en la técnica pueden introducir variaciones en la invención sin apartarse de su espíritu y alcance establecido en las cláusulas.

5

10

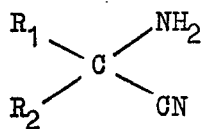
Habiendo descrito la invención, se considera como una novedad y, por lo tanto, reclamamos como de nuestra propiedad lo contenido en las siguientes:

REIVINDICACIONES

15

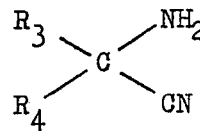
1. Un método para la preparación de mezclas líquidas de azonitrilos por reacción de aminonitrilos en presencia de un hipoclorito de metal alcalino y un disolvente, caracterizado por hacer reaccionar aminonitrilos de fórmulas:

20



A

y



B

25

a una relación molar de A:B comprendida entre 2,5:1 y 1,2:5, donde A es 2-amino-2-metilbutironitrilo y B es 2-amino-2-metilhexanonitrilo, 2-amino-2-metilheptanonitrilo,



1 trilo, 2-amino-2-metiloctanonitrilo, 2-amino-2-etil-
hexanonitrilo o 2-amino-2-etilheptanonitrilo o donde
A es 2-amino-2-metilpentanonitrilo y B es 2-amino-2-
metilhexanonitrilo, 2-amino-2-metilheptanonitrilo,
5 2-amino-2-metiloctanonitrilo, 2-amino-2-etilhexanoni-
trilo o 2-amino-2-etilheptanonitrilo o donde A es
2-amino-2-metilhexanonitrilo y B es 2-amino-2-metil-
heptanonitrilo, 2-amino-2-metiloctanonitrilo o 2-amino-
2-etilheptanonitrilo y recuperar una mezcla líquida de
10 azonitrilos con un punto de congelación de 25°C como
máximo.

2. Un método según la reivindicación 1, donde se ha-
ce reaccionar 2-amino-2-metilbutironitrilo A con 2-ami-
no-2-metiloctanonitrilo B; el 2-amino-2-metilpentanoni-
15 trilo A se hace reaccionar con 2-amino-2-etilhexanoni-
trilo o con 2-amino-2-etilheptanonitrilo B o el 2-amino-
2-metilhexanonitrilo A se hace reaccionar con 2-amino-2-
metiloctanonitrilo B, a una relación molar de A:B de
1,5:1 a 1:1,5.

20 3. El método de la reivindicación 1, donde el 2-amino-
2-metilhexanonitrilo A se hace reaccionar con 2-amino-2-
metilheptanonitrilo o con 2-amino-2-etilheptanonitrilo B
o el 2-amino-2-metilpentanonitrilo A se hace reaccionar
25 con 2-amino-2-metiloctanonitrilo, 2-amino-2-metil-hepta-
nonitrilo o 2-amino-2-metilhexanonitrilo B, a una rela-



1 ción molar de 1,15:1 a 1:1,15.

4. El método de la Reivindicación 1, donde el 2-amino-
2-metilbutironitrilo A se hace reaccionar con 2-amino-2-
metilhexanonitrilo, 2-amino-2-metilheptanonitrilo, 2-ami-
5 no-2-etilhexanonitrilo o 2-amino-2-etilheptanonitrilo B,
a una relación molar de 2,5:1 a 1:2,5.

5. Se reivindica por último como objeto sobre el que
ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN ME-
10 TODO PARA LA PREPARACION DE MEZCLAS LIQUIDAS DE AZONITRILOS.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la pre-
sente memoria descriptiva que consta de cuarenta y dos páginas
mecanografiadas.

15

Madrid, 27 Junio 1.975

BERNARDO UNGRIA

P.P.

20

25