

440200

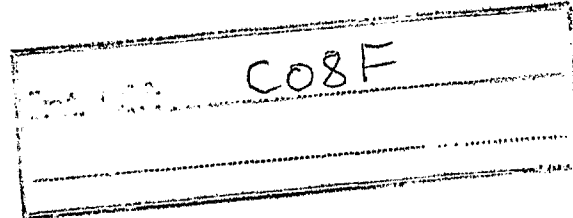
P.- 61.099

Case F-2201

H

20 OCT. 1975

MEMORIA DESCRIPTIVA



para solicitar PATENTE DE INVENCION

á nombre de JAPAN EXLAN COMPANY LIMITED

entidad japonesa

establecida en 25-1, Dojima Hamadori 1-chome, Kita-ku
Osaka, Japón.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE
ACRILONITRILO".

15.9.75

- I -

El presente invento se refiere a un nuevo procedimiento para polimerizar acrilonitrilo o una mezcla de monómeros que lo contiene. Más particularmente, el invento se refiere a un procedimiento para polimerizar acrilonitrilo solo o una mezcla de monómeros que contiene acrilonitrilo en presencia de una pequeña cantidad de agua a alta temperatura bajo una presión elevada, con lo cual se produce un polímero de acrilonitrilo que está en estado sustancialmente líquido o fundido.

Como es bien sabido, los polímeros de acrilonitrilo son útiles para fabricar artículos conformados tal como fibras, películas y similares que tienen propiedades excelentes. Pero como diferente de otros polímeros como las poliamidas, los poliésteres, etc, no se funden por calor, y por consiguiente para producir estos artículos, es necesario emplear un disolvente orgánico tal como dimetilformamida, dimetilacetamida, sulfóxido de dimetilo, carbonato de etileno, etc, o un disolvente inorgánico tal como una solución acuosa concentrada de tiocianato, cloruro de zinc, ácido nítrico, etc. En la producción de fibras, por ejemplo como se ha visto en las patentes de EE.UU. 2.404.725 a 2.404.728, la patente de EE.UU. 2.652.390 y la publicación de la patente japonesa 6617/1954, se adopta generalmente una técnica en la cual se produce un polímero de acrilonitrilo por polimerización

acuosa empleando una gran cantidad de agua y luego se disuelve el polímero en el disolvente antes mencionado para formar una solución de hilado, que se conforma luego en fibras por el procedimiento de hilado en húmedo o el procedimiento de hilado en seco. En este método, sin embargo, el proceso es complicado puesto que la etapa de polimerización y la etapa de disolución están separadas. Por otra parte se emplea una gran cantidad de agua en la polimerización y al lavar el polímero resultante, y se requiere una gran cantidad de energía calorífica para la disolución del polímero. Este método implica además diversos inconvenientes tal como pérdida del monómero debido a la formación de subproductos de polimerización, la necesidad de separación de tales subproductos, el empleo de disolventes caros, y la necesidad de recuperar y purificar los disolventes, etc.

Como método de realizar la polimerización y disolución del polímero resultante en una etapa, existe un procedimiento de polimerización en solución, como se ve en las patentes de EE.UU. 2.356.767 y 2.425.191, en donde la polimerización se realiza en presencia de un disolvente que es capaz de disolver el polímero resultante. Pero, incluso en este procedimiento, según el disolvente que se emplee, es inevitable un aumento en el coste de producción. Además, de no hablar de la necesidad de recu-

perar el disolvente, hay necesidad de purificar el disolvente recuperado a un elevado grado de purificación con el fin de evitar un efecto adverso sobre la polimerización.

5 Por otro lado, como método de obtener productos conformados sin el empleo de tales disolventes, se conocen un procedimiento de moldeo en donde se conforma un polímero de acrilonitrilo a temperatura y presión elevadas, y un procedimiento de colada en donde al mismo tiempo se realizan la polimerización y conformación. En 10 estos procedimientos, junto a las desventajas de que la etapa de polimerización y la etapa de conformación estén separadas y de que se requieren una presión elevada en la operación de conformación y un largo tiempo de operación de polimerización, existe en estos procedimientos un problema fundamental consistente en que la producción de 15 productos finos tal como fibras es difícil, debido a que la conformación por extrusión no es satisfactoria en estos procedimientos.

20 En estas circunstancias, con el fin de resolver estos problemas, los inventores han hecho investigaciones sobre un procedimiento de polimerización que daría un polímero que podría conformarse directamente por extrusión después de polimerización, sin empleo de un disolvente. Como resultado, se ha encontrado que, polimeri- 25

zando acrilonitrilo solo o una mezcla de monómeros que contiene acrilonitrilo en presencia de una pequeña y específica cantidad de agua, bajo una presión específica y a una temperatura específica, puede producirse un fluido de polímero de acrilonitrilo que está en un estado sustancialmente fundido.

Por consiguiente, un primer objeto del presente invento, es proporcionar un nuevo procedimiento para polimerizar acrilonitrilo o una mezcla de monómeros que lo contiene, con lo cual puede producirse un polímero en un estado sustancialmente fundido.

Un segundo objeto del presente invento es conseguir la polimerización de acrilonitrilo o una mezcla de monómeros que lo contiene y la fusión del polímero obtenido de dicho monómero o mezcla de monómeros, en una etapa única y sencilla.

Un tercer objeto del presente invento es proporcionar un procedimiento para convertir acrilonitrilo o una mezcla de monómeros que lo contiene en un polímero susceptible de fluir y sustancialmente fundido en forma de líquido, por una operación de polimerización en un corto período de tiempo.

Un cuarto objeto del presente invento es proporcionar un polímero de acrilonitrilo que puede llevarse directamente a una operación de conformación tal como

mo hilado, formación de película, conformación por extrusión, etc por un procedimiento que economiza energía, altamente productivo y simplificado.

5 Otros objetos del presente invento serán evidentes de la explicación concreta siguiente del invento.

10 Estos objetos del presente invento pueden conseguirse por polimerización del acrilonitrilo solo o una mezcla de monómeros constituida por acrilonitrilo, como componente principal y al menos otro monómero etilénicamente insaturado como el resto en un sistema de polimerización en el que hay presente agua en una cantidad en el intervalo de 3 a 50% en peso basado en el peso total de monómero(s) y agua, a una presión por encima de la presión de vapor que se generará en el sistema de polimerización bajo las condiciones de polimerización, a una temperatura superior a 120°C. Por adopción de este procedimiento de polimerización, se ha hecho posible ahora obtener un polímero de acrilonitrilo que está en un estado sustancialmente líquido o fundido, por consiguiente susceptible de fluir, y que es homogéneo y transparente. En este procedimiento, empleando particularmente un agente de generación de radicales soluble en aceite, cuya temperatura de descomposición para obtener un período de vida media de 10 horas es superior a 80°C, es posible hacer que la polimerización transcurra homogénea y eficazmente, mientras se evita la

15

20

25

existencia de una reacción descontrolada. Por consiguiente, los objetos y efectos del presente invento pueden alcanzarse más satisfactoriamente y con buen éxito de este modo.

5 Aunque no se ha dado todavía una explicación clara del fenómeno consistente en que llega a fundirse el polímero de acrilonitrilo formado bajo las condiciones de polimerización específicas de tales presión y temperatura, una suposición posible es que, por una acción sinérgica entre el monómero no reaccionado que permanece en el producto de polimerización y el agua la fuerza de cohesión debida a la interacción de los grupos $-C=N$ entre las cadenas moleculares del polímero de acrilonitrilo está marcadamente debilitada, lo cual hace que el polímero resultante sea extremadamente fácil de fundir.

10

15

Este procedimiento de polimerización en fase homogénea y bajo presión de acuerdo con el presente invento es aplicable a la polimerización de acrilonitrilo solo o a la polimerización de una mezcla de monómeros compuesta de acrilonitrilo como componente principal (preferiblemente por encima de aproximadamente 75% en peso) y al menos otro compuesto etilénicamente insaturado como resto. Los otros compuestos etilénicamente insaturados que pueden emplearse para los componentes de copolimerización incluyen compuestos insaturados conocidos que

20

25

son copolimerizables con acrilonitrilo, por ejemplo haluros de vinilo y haluros de vinilideno tales como cloruro de vinilo, bromuro de vinilo, fluoruro de vinilo, cloruro de vinilideno; ácidos carboxílicos insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico y sus sales; ésteres del ácido acrílico tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de octilo, acrilato de metoxietilo, acrilato de fenilo, acrilato de ciclohexilo; ésteres del ácido metacrílico tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, metacrilato de octilo, metacrilato de metoxietilo, metacrilato de fenilo, metacrilato de ciclohexilo; cetonas insaturadas tales como metilvinilcetona, fenilvinilcetona, metilisopropenilcetona; ésteres vinílicos tales como formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, benzoato de vinilo; ésteres vinílicos tal como metilviniléter, etilviniléter; acrilamida y sus compuestos de sustitución; ácidos sulfónicos no saturados tales como ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido p-estirensulfónico y sus sales; estireno y sus compuestos de sustitución con alcohol o halógeno tal como p-metilestireno, cloroestireno; alcohol alílico y sus ésteres o éteres; compuestos básicos de vinilo tales como vinilpiridina, vinilimidazol, metacrilato de dimetilami-

noetilo; compuestos de vinilo tal como acroleína, metacroleína, cianuro de vinilideno, metacrilato de glicidilo, metacrilonitrilo.

5 El procedimiento de polimerización en fase homogénea a presión de acuerdo con el presente invento tiene una diferencia marcada con el procedimiento de polimerización en suspensión acuosa convencional, el procedimiento de polimerización en emulsión, el procedimiento de polimerización en solución o el procedimiento de polimerización en masa, en los que está presente una pequeña cantidad de agua en el sistema de polimerización. Principalmente, es diferente de los procedimientos de polimerización en masa en los que el sistema de polimerización no contiene agua, o de los procedimientos de polimerización acuosa o de los procedimientos de polimerización en solución en los cuales está presente más del 10% de agua o de disolvente en el sistema de polimerización, el presente invento emplea de 5 a 50% en peso, preferiblemente de 5 a 15 30% en peso, más preferiblemente de 5 a 20% en peso de agua basado en el peso total de monomero(s) y agua que constituye el sistema de polimerización. Es necesario que el sistema de polimerización se mantenga a una presión superior a la presión de vapor que se generará en las condiciones de polimerización. Además, es necesario adoptar una 20 temperatura superior a 120°C, preferiblemente superior a 25

130°C como temperatura de polimerización. Solamente satisfaciendo dichas condiciones de polimerización, es posible obtener una masa fundida de polímero de acrilonitrilo en fase líquida que es susceptible de fluir y transparente.

5 El empleo de las condiciones de polimerización fuera de estos límites impedirá conseguir los objetos y efectos del presente invento. Es deseable que el límite superior de la temperatura de polimerización sea inferior a 300°C, preferiblemente inferior a 250°C, en consideración del posible
10 deterioro de las cualidades del polímero, tal como descomposición, coloreamiento, etc.

La polimerización de acuerdo con el presente invento se lleva a cabo en un sistema cerrado o empleando un aparato de polimerización que tiene unos medios de
15 puesta a presión adecuados, mediante los cuales el sistema de polimerización se mantiene a una presión por encima de la presión de vapor que se generará en las condiciones de polimerización (presión autogenerada) generalmente superior a aproximadamente 5 atmósferas. En cuanto a la presión de polimerización, puede seleccionarse cualquier presión siempre que sea superior a la presión antes mencionada (presión autogenerada). Por consiguiente, es posible
20 efectuar la operación de polimerización del presente invento a una presión elevada por encima de 100 atmósferas o incluso superior a 1.000 atmósferas. Sin embargo, general-

mente es aconsejable llevar a cabo la polimerización bajo una presión de aproximadamente 5 atmósferas a aproximadamente 50 atmósferas por facilidad de la operación industrial y en consideración a la etapa de eliminación de la masa fundida de polímero resultante a partir del sistema de polimerización para conformarla en fibras, películas, etc.

En cuanto a los medios de iniciación de la polimerización empleados en el presente invento, pueden emplearse todos los métodos conocidos hasta el presente, por ejemplo, la polimerización por radicales empleando agentes generadores de radicales tales como peróxidos orgánicos, compuestos azoicos, etc, la fotopolimerización directa por irradiación de rayos ultravioleta o la polimerización fotosensibilizada en presencia de un agente fotosensibilizador, o la polimerización por irradiación de rayos gamma. La selección de cualquiera de estos medios de iniciación de polimerización se determina apropiadamente, dependiendo de las condiciones de polimerización y de los aparatos de polimerización empleados, y el fin de empleo del polímero resultante. Sin embargo, los objetos y efectos del presente invento se alcanzan más satisfactoriamente empleando, como catalizador, un agente generador de radicales soluble en aceite, cuya temperatura de descomposición para obtener un período de vi-

da media de 10 horas (es decir, la temperatura a la cual la mitad de la cantidad que se emplea puede descomponerse en 10 horas) está por encima de 80°C, preferiblemente por encima de 100°C. Esto resulta del hecho de que el empleo de tal agente generador de radicales soluble en aceite evita que la reacción se embale y facilita la operación de polimerización y la adquisición de un polímero de elevado peso molecular de un peso molecular uniforme.

Como agentes generadores de radicales solubles en aceite, pueden mencionarse, por ejemplo peróxidos orgánicos tales como diperoxiftalato de di-terc-butilo, hidroperóxido de terc-butilo, peróxido de di-terc-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di-terc-butil-peroxihexino; y compuestos azoicos tales como amida de 4-azobis-4-cianopentanoico, 1-azobis-1-ciclohexanocarbonitrilo.

Descablemente, la cantidad que se emplea de tal catalizador es generalmente 0,01 a 3% en peso, preferiblemente 0,1 a 2% en peso basado en el peso del monómero o mezcla de monómeros.

El control del peso molecular del polímero resultante en el presente invento puede efectuarse no solamente cambiando la cantidad de adición del catalizador o la intensidad de irradiación de los rayos gamma, sino también por empleo de agentes de transferencia de cadena conocidos tales como aminas, alcoholes, compuestos de sus

titución del benceno, cloroformo, compuesto mercapto, cetonas, etc.

5 En la práctica del invento, la adición de agentes retardantes de polimerización al sistema de reacción se realiza frecuentemente con el fin de suprimir la existencia de una reacción de polimerización repentina en la primera etapa de la polimerización y evitar una presión brusca y extraordinariamente elevada.

10 La polimerización en fase homogénea y bajo presión de acuerdo con el presente invento se inicia en un líquido mixto que consiste en el (los) monómero(s) y una cantidad específica de agua y que contiene un catalizador, aditivo, etc empleado según exija la ocasión. Por otra parte, es posible iniciar la polimerización en un sistema que se forme añadiendo un polímero de acrilonitrilo previamente formado en forma de polvo o en forma granular (este polímero de acrilonitrilo puede producirse por cualquier procedimiento de polimerización) al líquido de reacción de polimerización antes mencionada que consiste en el (los) monómero(s) y agua. En este caso, el sistema de polimerización al comienzo de la polimerización es heterogéneo, pero con el progreso de la polimerización, el líquido de polimerización se convierte en una fase homogénea y finalmente en un polímero susceptible de fluir y transparente que está en un estado sustancialmente fundido.

15

20

25

do. También es permisible añadir aditivos para la mejora adecuada del polímero resultante, por ejemplo, agentes anti-colorantes, estabilizadores contra el calor, retardadores de la llama, agentes antiestáticos, estabilizadores frente a los rayos ultravioletas, pigmentos, etc, al sistema de polimerización en una cantidad dentro de intervalo que no ejerza un efecto perjudicial sobre la polimerización en fase homogénea y bajo presión del presente invento.

10 En la práctica del presente invento, algunas veces se encuentran casos, en donde en la primera etapa de la polimerización, el líquido de polimerización no llega a estar completamente transparente, sino que llega a ser un líquido ligeramente turbio que presenta fluidez, dependiendo de las condiciones de la temperatura de polimerización y la velocidad de polimerización. Pero en la última etapa de la polimerización, el líquido asume una fase homogénea que es transparente y viscosa. Por consiguiente, incluso si el líquido de polimerización pasa tal curso de la polimerización, no se impide la práctica del presente invento.

15 El tiempo de polimerización en el presente invento varía de modo diverso dependiendo de los medios de iniciación de la polimerización, el tipo del catalizador y la cantidad que se emplea, la temperatura de polime

rización, etc. Generalmente, sin embargo se adopta un valor que está dentro del intervalo de 10 minutos a 2 horas, preferiblemente de 20 minutos a 1 hora. Es una ventaja del presente invento que la polimerización en fase homogénea y bajo presión del presente invento pueda realizarse en un tiempo tan corto. No ofrece impedimento practicar la reacción de polimerización del presente invento en un sistema a tandas o continuo, o en un sistema en el que se combinan ambos.

10 El fluido de polímero de acrilonitrilo homogéneo y transparente en un estado sustancialmente fundido, producido de acuerdo con el presente invento puede someterse directamente a hilado, formación de película, moldeo, etc. La masa fundida es particularmente adecuada para extrusión directa en una zona caracterizada por temperatura inferior y presión inferior que en el reactor, para formar fibras o películas. Además, el fluido, después de mezclarse con un disolvente conocido para los polímeros de acrilonitrilo (por ejemplo una solución acuosa de una sal inorgánica tal como cloruro de zinc, tiocianato de zinc; un disolvente inorgánico tal como ácido nítrico; un disolvente orgánico tales como dimetilformamida, dimetilacetamida, sulfóxido de dimetilo, γ -butirolactona, carbonato de etileno, etc) bajo presión, puede producirse en artículos conformados tales como fibras, películas por medio

de hilado en húmedo, hilado en seco, etc del modo usual. Además, si se disminuye la presión en el reactor (sistema de polimerización) mientras la masa fundida del polímero está todavía caliente puede obtenerse una espuma de polímero.

5

En el presente invento, puesto que se adopta una relación de polimerización práctica de aproximadamente 60% a aproximadamente 97%, alguna cantidad de monómero no reaccionado permanece en el polímero fundido resultante. Tal monómero no reaccionado se recupera en las etapas de procedimiento de hilado, formación de película, moldeo, etc por medios adecuados y se vuelve a usar.

10

De acuerdo con el presente invento, la etapa de polimerización puede simplificarse extremadamente y las cantidades que se emplean de agua y de energía calorífica se reducen ampliamente. Además, hay una ventaja consistente en que el problema de la recuperación de disolvente y su purificación elevada puede evitarse puesto que los productos conformados pueden obtenerse sin el empleo de disolvente.

15

20

En el presente invento, puesto que la polimerización se lleva a cabo en un sistema homogéneo, se efectúa fácilmente la transferencia de calor. Por lo tanto, es posible suprimir la acumulación de calor en el sistema de polimerización y una reacción embalada y además

25

15.9.75

hacer uniforme el producto de la reacción de polimerización. Por otra parte, puesto que el polímero presenta fluidez tan pronto como la polimerización acaba, su transporte o transferencia es bastante fácil, lo que ofrece una ventaja industrial.

5

Puesto que el procedimiento del presente invento puede llevarse a cabo a una presión baja inferior a 50 atmósferas, el procedimiento es en la industria extremadamente ventajoso desde el punto de vista de la estructura del aparato de reacción y la eficacia de la producción. Además, es una gran ventaja del presente invento que la polimerización y la fusión se realicen simultáneamente en una etapa para simplificar el procedimiento. Como otros aspectos característicos del presente invento, pueden mencionarse la poca cantidad de subproductos de polimerización lo que reduce la pérdida de monómero y la uniformidad del peso molecular del polímero resultante.

10

15

El presente invento se explica más concretamente por medio de los ejemplos siguientes, pero el alcance del invento no está limitado por estos ejemplos. Las partes y porcentajes en los ejemplos son en peso a menos que se indique otra cosa.

20

Ejemplo 1

A una mezcla de monómeros que consistía en 90% de acrilonitrilo y 10% de acrilato de metilo, se añaden

25

15.9.75

dieron y disolvieron en ella 1% de peróxido de di-terc-butilo (del cual la temperatura de descomposición para obtener un período de vida media de 10 horas es 124°C) como catalizador y 1% de 3,5-di-terc-butil-4-hidroxitolueno como agente de retardación de la polimerización ambos basado en el peso de la mezcla de monómeros. Luego, 0,8 partes de esta solución de monómeros y 0,2 partes de agua se colocaron en un tubo de vidrio duro, de diámetro interior 5 mm y de longitud 150 mm, que tenía el extremo inferior cerrado. Después de que el aire del espacio superior del tubo de vidrio se sustituyera por nitrógeno, se cerró herméticamente el tubo de vidrio. El tubo de vidrio que contenía los reaccionantes de la polimerización se dejó reposar en un baño de aceite, y la polimerización se llevó a cabo en las diversas condiciones de polimerización mostradas en la Tabla 1. En todos los casos en los que la temperatura de polimerización fue 130°C a 220°C, se obtuvo un polímero transparente y viscoso que estaba en un estado sustancialmente fundido. Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1. Cuando la temperatura de polimerización era 115°C, se obtuvo un polímero yesoso blanco que no presentaba fluidez (no fundido). A una temperatura de polimerización de 100°C, se obtuvo solamente un producto de polimerización semejante a una suspensión.

Cuando la solución de monómeros antes mencionada sola (no contenía agua) se encerró en un tubo de vidrio y se polimerizó a 160°C durante 60 minutos, se obtuvo solamente un polímero yesoso blanco que no presentaba fluidez.

5

Tabla 1

	<u>Temperatura de polimerización (°C)</u>	<u>Tiempo de polimerización (min.)</u>	<u>Conversión del monómero (%)</u>	<u>Peso molecular</u>	<u>Aspecto</u>
10	100	20	(trazas)	---	Semejante a una suspensión
	115	60	36,5	127400	yesoso blanco
	130	20	51,0	15000	fundido
15	130	60	70,0	145200	"
	140	60	78,0	109900	"
	150	60	83,2	96700	"
	160	20	79,2	61000	"
	160	60	85,8	59300	"
20	190	20	64,4	69100	"
	220	20	61,3	61300	"

Ejemplo 2

Las diversas soluciones mixtas de monómeros mostradas en la Tabla 2, en las cuales se disolvieron 1%

25

15.9.75

de peróxido de di-ter-butilo como catalizador y 1% de 3,5-
-di-terc-butil-4-hidroxitolueno como retardante de la po-
limerización, se polimerizaron en tubos de vidrio cerrados
herméticamente como en el Ejemplo 1. (Incidentalmente, se
5 habían mezclado 0,2 partes de agua con 0,8 partes de solu-
ción de monómeros). La temperatura de polimerización fue
160°C, y el tiempo de polimerización fue 30 minutos. Todos
los productos de polimerización así obtenidos eran políme-
ros transparentes que presentaban buena fluidez y se obser-
10 vó que estaban en un estado sustancialmente fundido.

Por otro lado, la polimerización antes men-
cionada se repitió sin adición de agua. En cualquier combi-
nación de los monómeros, solamente se obtuvo un polímero
yesoso blanco que no presentaba fluidez.

Tabla 2

Composición y relación Conversión del monómero Peso molecular
de los monómeros (%)

AN = 100	86,5	74300
AN/AcV = 90/10	81,5	46400
AN/AM = 90/10	77,0	68900
AN/MSS = 98/2	82,8	59800
AN/MDA = 90/10	84,0	32300
AN/ClVd = 90/10	87,0	50000
AN/AA = 90/10	93,2	35000

160°C durante 30 minutos. En cada caso, se obtuvo un fluido polimero transparente en estado sustancialmente fundido. Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 3.

5

Tabla 3

Catalizador	Temperatura de descomposición 1)	2) Adición (%)	Conversión de monómero (%)	Peso molecular
Acido terc-butyl-peroxi-maleico	96	1,0	35,2	60900
Di-terc-diperoxi-ftalato	105	1,0	53,8	96300
10 Hidroperóxido de terc-butilo	121	1,0	62,2	104200
Peróxido de di-terc-butilo	124	1,0	77,0	68900
2,5-dimetil-2,5-di-terc-butilo-peroxihexino	135	1,0	67,3	116700
15 2,5-metilhexano-2,5-di-hidróxido	154	1,0	44,8	94100
Azobisisobutironitrilo	64	0,5	79,8	32100
Peróxido de bencilo	74	0,5	82,7	31100

1) La temperatura a la cual la mitad de la cantidad de catalizador se descompone en 10 horas.

20 2) La relación basada en el peso de la mezcla de monómeros.

Ejemplo 4

En una mezcla de monómeros que consistía en 90% de acrilonitrilo y 10% de acrilato de metilo se disolvieron 1% de cada uno de los diversos agentes de transferencia de cadena mostrados en la Tabla 4 y 0,5% de peróxido

25

15.9.75

do de di-terc-butilo como catalizador. Luego, se encerraron 0,8 partes de cada uno de estas soluciones de monómera y 0,2 partes de agua en un tubo de vidrio duro como en el Ejemplo 1, y las soluciones se dejaron reposar en un baño de aceite a 150°C durante 60 minutos para polimerización. Se obtuvieron fluidos polímeros transparentes en estado sustancialmente fundido, que tenía un peso molecular apropiadamente controlado. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

10

Tabla 4

Agente de transferencia de cadena	Conversión de monómeros (%)	Peso molecular
Sin adición	88,9	61700
Alcohol terc-butílico	87,3	60700
15 Benceno	92,0	59500
Metiletilcetona	90,1	57600
Alcohol n-butílico	89,1	55700
Alcohol isobutílico	84,6	54000
Etilbenceno	86,8	52800
20 Alcohol sec-butílico	88,5	43700
Acido tioglicólico	85,0	39700

Ejemplo 5

En una mezcla de monómeros que consistía en 90% de acrilonitrilo y 10% de acrilato de metilo, se disolvió peróxido de di-terc-butilo como catalizador en las can

15.9.75

5 tidades mostradas en la Tabla 5, respectivamente. Luego, 0,8 partes de cada una de las soluciones de monómeros y 0,2 partes de agua se encerraron en un tubo de vidrio como en el Ejemplo 1. Estos tubos de vidrio se dejaron reposar en un baño de aceite a 160°C durante 30 minutos para polimerización. Se obtuvieron polímeros transparentes en estado sustancialmente fundido.

Tabla 5

10

<u>Cantidad de adición de catalizador (%)</u>	<u>Conversión de monómeros (%)</u>	<u>Peso molecular</u>
0,3	68,3	52600
0,5	90,6	52400
1,0	86,9	38800

Ejemplo 6

15 En una mezcla de monómeros que consistía en 90% de acrilonitrilo y 10% de acrilato de metilo, se disolvieron 0,5% de peróxido de di-terc-butilo como catalizador. La relación de mezcla de esta solución de monómeros y agua se varió como en la Tabla 6. Las soluciones mixtas se sometieron a polimerización a 160°C durante 30 minutos como en el Ejemplo 1. En ambos casos, se obtuvo un fluido polímero transparente en estado sustancialmente fundido. Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 6.

20

25

alcanza de modo continuo una extrusión estable del polímero.

5 Siguiendo este procedimiento, una mezcla de monómeros compuesta de 90% de acrilonitrilo y 10% de acrilato de metilo se sometió a polimerización continua en las condiciones de polimerización siguientes:

Caudal de suministro de la solución de monómeros	1,6 partes/min.
Caudal de suministro de agua	0,4 partes/min.
10 Catalizador (peróxido de di-terc-butilo)	1,0 %
Agente retardante (2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol)	1,0 %

15 La masa fundida del copolímero de acrilonitrilo se extruyó de modo estable desde el orificio de la boquilla situado en el lado de la salida del tubo de polimerización. Incidentalmente, el catalizador y el catalizador retardante se suministraron después de disolverlos en la solución de monómeros.

Ejemplo 8

20 En una mezcla de monómeros que consistía en 90% de acrilonitrilo y 10% de acrilato de metilo, se disolvió 0,5% de peróxido de di-ter-butilo como catalizador. La relación de mezcla de esta solución de monómeros y el agua se varió como en la Tabla 7. Las soluciones mixtas se sometieron a polimerización a una temperatura de 150°C durante

25

60 minutos de la misma forma que en el Ejemplo 1. Como resultado, en cada caso, se obtuvo un fluido polímero transparente en estado sustancialmente fundido. Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 7.

5

Tabla 7

Relación de monómero/agua	Conversión de monómero (%)	Peso molecular
95/5	91,5	124.100
90/10	92,4	107.500
85/15	93,5	96.900

10

Ejemplo 9

En una mezcla de monómeros que consistía en 90% de acrilonitrilo y 10% de acrilato de metilo, se mezclaron y disolvieron 1% de peróxido de di-terc-butilo como catalizador y 0,8% de bencilamina como agente de transferencia de cadena (siendo los porcentajes respecto al peso de la mezcla de monómeros).

15

Luego, dicha solución de monómeros se mezcló con agua a las diversas relaciones mostradas en la Tabla 8. Las soluciones mixtas se sometieron luego a polimerización a una temperatura de aproximadamente 120°C durante 35 o 65 minutos de la misma forma que en el Ejemplo 1.

20

Los productos de polimerización así obtenidos eran transparentes y mostraron una fluidez favorable en el caso en que la relación monómero/agua era 50/50 a

25

15.9.75

90/10, pero estaban en estado semi-fundido en el que aproximadamente 30% de la parte no fundida estaba presente, en el caso en que la relación monómero/agua era de 35/65 y 20/80. Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 8.

5

Tabla 8

Relación de monómero/agua	Tiempo de polimerización (minutos)	Conversión del monómero (%)	Peso molecular	Aspecto
90/10	35	81,7	-	fundido
	60	84,0	71.900	"

80/20	35	82,3	-	"
	60	97,3	66.800	"

65/35	60	80,0	80.000	"

50/50	60	77,8	79.000	"

35/65	60	61,1	76.400	semi-fundido

20/80	60	42,0	-	"

25

15.9.75

Ejemplo 10

En una mezcla de monómeros que consistía en 90% de acrilonitrilo y 10% de acrilato de metilo, se disolvió 0,5 o 1,0% de peróxido de di-terc-butilo como catalizador. Luego, cada solución de monómero se mezcló con agua a una relación de 80/20 o 65/35 (monómero/agua). Luego cada solución mixta se sometió a polimerización a una temperatura de 150°C durante 60 minutos de la misma forma que en el Ejemplo 1 en un recipiente herméticamente cerrado para obtener una masa fundida de polímero que mostraba una fluidez favorable.

Cuando la masa fundida de polímero así obtenida se recogió en un sistema a la presión normal en estado caliente, el polímero llegó a ser un cuerpo espumado.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Japón, el 13 de Agosto de 1974, bajo el Nº 92911/74, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que

se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Un procedimiento para la polimeriza
 ción de acrilonitrilo o una mezcla de monómeros que con
 tiene acrilonitrilo como componente principal y al menos
10 otro compuesto etilénicamente insaturado, caracterizado
 porque la polimerización se lleva a cabo a una temperatu
 ra por encima de 120°C, bajo una presión autógena o bajo
 una presión superior a la presión de vapor generada en
 el sistema de polimerización, en las condiciones de poli
 merización, en un sistema en el que hay presente agua en
 un intervalo de 3 a 50 por ciento en peso sobre el peso
 total de monómero(s) y agua para producir un polímero de
 acrilonitrilo en un estado sustancialmente fundido.

15 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei
 vindicación 1ª, en el que la polimerización se lleva a ca
 bo a una temperatura de 130 a 250°C.

20 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la
 reivindicación 1ª, en el que la polimerización se lleva
 a cabo en un sistema en el que está presente agua en un
 intervalo de 5 a 30 por ciento en peso sobre el peso to-
 tal de monómero(s) y agua.

25 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei
 vindicación 1ª, en el que la polimerización se lleva a ca
 bo en un sistema en el que está presente agua en un inter
 valo de 5 a 20 por ciento en peso sobre el peso total de

monómero(s) y agua.

5 5a.- Un procedimiento de acuerdo con la rei
vindicación 1ª, en el que la proporción de acrilonitrilo
en dicha mezcla de monómeros es mayor que aproximadamente
75 por ciento en peso.

6a.- Un procedimiento de acuerdo con la
reivindicación 1ª, en el que la conversión es aproxima-
damente 60 por ciento a aproximadamente 97 por ciento.

10 7a.- Un procedimiento de acuerdo con la rei
vindicación 1ª, en el que se emplea para el catalizador un
agente generador de radicales soluble en aceite, cuya tem-
peratura de descomposición para obtener un período de vida
media de 10 horas es superior a 80°C.

15 8a.- Un procedimiento de acuerdo con la rei
vindicación 1ª, en el que se emplea para el catalizador un
agente generador de radicales solubles en aceite, cuya tem-
peratura de descomposición para obtener un periodo de vida
media de 10 horas es superior a 100°C.

20 9a.- Un procedimiento de acuerdo con la rei
vindicación 1ª, en el que se emplea para el catalizador pe
róxido de di-terc-butilo.

25 10a.- Un procedimiento de acuerdo con la rei
vindicación 1ª, en el que dicha masa fundida de polímero
en el reactor se extruye directamente en una zona caracte-
rizada por una temperatura y presión inferior a las del

reactor para formar fibras o películas.

11a.- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE ACRILONITRILO".

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 OCT. 1975

P.A. *Fernando de Elzaburo*
Por Poderes

10
15

20

25

15.9.75

JMM/.