

322236

25 EN



PATENTE DE INVENCION

=====
Cas 135.
=====

322236

Memoria Descriptiva

sobre

"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE
COPOLIMEROS DE ACRILONITRILO"

Solicitante: MICHELIN & CIE. (Compagnie Générale des
Etablissements Michelin), entidad francesa,
residente en: Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme),
Francia.

El presente invento se refiere a un proce-
dimiento para la fabricación en emulsión de copolíme-
ros de acrilonitrilo, es decir, un procedimiento de
polimerización en emulsión en el que el acrilonitri-
lo se utiliza como comonomero asociado a por lo menos

5.



otro monómero o compuesto. Se refiere la invención igualmente a los productos obtenidos por dicho procedimiento y en los que ciertas cualidades van unidas al empleo del referido procedimiento.

5. El invento se aplica especialmente a la producción de resinas de los tipos ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) o SAN (estireno-acrilonitrilo) o su análogo (cloruro de vinilo - acrilonitrilo) o también de elastómeros resistentes a los aceites en los que el acrilonitrilo va asociado a un monómero diénico (butadieno, isopreno, cloropreno, etc.) y eventualmente un monómero vinílico (por ejemplo, estireno).

10. El procedimiento, según el presente invento, emplea un sistema iniciador y regulador de polimerización de un tipo parecido a los descritos en la patente española Nº 252.401 y en la patente francesa Nº 1.324.321.

15. Se ha descubierto que se podía, aun cuando el acrilonitrilo sea fácilmente hidrolizable en medio básico, copolimerizarle en el seno de una emulsión amoniacal -siempre que el pH no sea demasiado elevado- y por consiguiente, utilizar después de haberle adaptado, el principio del método anteriormente descubierto por la Sociedad solicitante, que necesitaba la presencia de una base nitrogenada.

20. Se ha descubierto igualmente, otro hecho muy característico e insospechado, que el citado sistema iniciador convenientemente modificado permite una copolimerización casi homogénea y parti-

25.

30.



- cularmente rápida especialmente cuando se utilizan los monómeros estireno y acrilonitrilo en las proporciones habitualmente utilizadas para estos tipos de resinas (alrededor de 1 parte de acrilonitrilo por 2 partes de estireno).
- 5.
- Con relación al sistema iniciador y regulador de polimerización anteriormente descubierto, el sistema a emplear cuando el acrilonitrilo se utiliza como comonómero, presenta dos diferencias importantes:
- 10.
- En primer lugar, es conveniente reducir a un valor débil, la proporción en amoníaco libre, con objeto de evitar la hidrólisis del nitrilo. Esta disminución es factible, según lo demuestra la experiencia. Hasta si se opera en los sistemas estireno-acrilonitrilo, cloruro de vinilo-acrilonitrilo, ya sea solos o ya sea en presencia de un latex de elastómero, con objeto de fabricar resinas anti-choque el amoníaco libre puede suprimirse completamente. Aun cuando la velocidad de conversión sea entonces ligeramente reducida, permanece muy suficiente para el empleo industrial.
- 15.
- En segundo lugar, la cantidad del catalizador cobre a utilizar debe ser netamente más elevada y exceder la que proporciona un resultado en los casos en que el acrilonitrilo está ausente.
- 20.
- Este nitrilo y sus productos de hidrólisis parecen tener una aptitud para complejar una parte del metal introducido lo cual explica por lo menos en parte el fracaso del sistema conocido en
- 25.
- 30.

322236⁴ -



presencia de acrilonitrilo y la necesidad de introducir en su presencia más metal.

- El procedimiento, según la invención, para copolimerizar en emulsión acrilonitrilo, por ejemplo, una mezcla de estireno y de acrilonitrilo, consiste, pues, en utilizar, además de un emulsificante los elementos siguientes:
5. a) un polihalogenuro orgánico de tipo $C_n X_{2n+2}$, siendo n igual a 1, 2 o 3 y designando X cloro y/o bromo, en cantidad comprendida entre 0,2 y 5 % y de preferencia 0,8 a 1,6 % del peso de los monómeros.
 10. b) un compuesto de cobre susceptible de suministrar de 150 a 1.000 miligramos y de preferencia alrededor de 300 miligramos de cobre iónico para 100 litros de suero acuoso.
 15. c) un reductor soluble en agua susceptible de reducir el compuesto de cobre por lo menos parcialmente, al estado metálico, de preferencia el hidrato de hidrazina, en cantidad comprendida entre 0,1 y 0,5 % del peso de los monómeros.
 20. d) un coadyuvante oxidoreductor conveniente, tal como un polifenol o un aminofenol y más particularmente la hidroquinona, la oxihidroquinona, la clorhidroquinona, el ácido gálico, el pirogallol, el iconogeno (ácido 1 amino 2 oxinaftilsulfónico 6), en cantidad comprendida entre 0,01 y 0,1 % del peso de los monómeros.
 25. e) una dosis de amoníaco libre inferior a 1 % del peso de los monómeros.
 - 30.

322236_5 -

25E



- Como se ha indicado anteriormente, se puede suprimir totalmente el amoníaco a costa de un retraso de la reacción que conserva sin embargo en ciertos casos -en particular con el sistema estireno-acrilonitrilo- una velocidad aceptable.
5. La supresión total del amoníaco presenta en contrapartida la ventaja de reducir al mínimo la hidrólisis del acrilonitrilo.
- En la definición que antecede, por monómeros quiere darse a entender los compuestos que participan efectivamente en la copolimerización. Las cantidades de los compuestos que provocan y activan la reacción deben calcularse basándose sobre los pesos de los monómeros así definidos, con exclusión de compuestos, tales como latex de elastómeros que pueden introducirse en el medio de polimerización y que no participan en la reacción.
10. El procedimiento, según el invento, permite obtener, en plazos marcadamente breves, con rendimientos sensiblemente cuantitativos, polímeros de excelente calidad. Además, es muy económico en razón de su rendimiento elevado y debido al hecho de que, no utilizando más que reducidas cantidades de productos usuales y poco costosos, se evita la obligación de toda recuperación o reciclado en el latex terminado. Este último se deja tratar sin dificultad por los métodos clásicos de aislamiento del polímero sólido.
15. La invención se comprenderá perfectamente con ayuda de los ejemplos que vienen a continua-
- 20.
- 25.
- 30.



ción que demuestran a título ilustrativo como puede ejecutarse en la práctica.

EJEMPLO 1 - Producción de una resina SAN.

Se utiliza la composición siguiente:

5.	Estireno	:	27 kg
	Acrilonitrilo	:	8 kg
	Acido oleico	:	1 kg
	Tetracloruro de carbono	:	0,33 kg
	Amoníaco	:	20 mol.
10.	Hidrato de hidrazina	:	1 mol.
	Hidroquinona	:	0,05 kg.
	Sulfato de cobre	:	0,0015 kg.

Agua purificada para un total de 100 litros.

- La emulsión agitada al abrigo del aire
15. se calienta rápidamente hasta 58°. Después de 3 horas en total, el latex fluido obtenido se coagula directamente por adición de ácido acético en cantidad ligeramente excedente con relación al amoníaco introducido al principio de la operación
20. y se aísla la resina pulverulenta por filtración y/secado al aire a unos 70°. Representa 97% del peso de los monómeros utilizados. Sus cualidades mecánicas son excelentes.

EJEMPLO 2 -

25. Se opera como en el Ejemplo 1 suprimiendo el amoníaco y reemplazando el ácido oleico por el oleato de sodio. El calentamiento de la masa es menos rápido. Son precisas 10 horas para alcanzar el 90% de conversión. Después de 24 horas, la
30. resina aislada como anteriormente, representa el

322236

- 7 -



99 % del peso de los monómeros utilizados. No presenta diferencia notable con la resina obtenida en el Ejemplo 1.

EJEMPLO 3 - Producción de una resina ABS.

5. Se utiliza la siguiente composición:

Estireno : 18 kg.

Acrilonitrilo : 8 kg.

Acido oleico : 0,5 kg.

Tetracloruro de carbono : 0,15 kg.

10. Amoníaco : 10 mol.

Hidrato de hidrazina : 1 mol.

Sulfato de cobre : 0,0015 kg.

Latex de polibutadieno a 26% : 30 litros

Agua purificada para un total de 100 litros.

15. La polimerización progresa como en el

ejemplo 1. Después de 2 horas y media, la conversión alcanza el 95%. En este caso, la hidroquinona requerida era aportada por el estireno y el acrilonitrilo que contenían respectivamente 100 y 50 ppm

20. a título de estabilizante de los monómeros. Las

cualidades mecánicas y eléctricas particularmente la resistencia al choque, son por lo menos compa-

rables a las de las mejores resinas ABS del comercio.

EJEMPLO 4 - Producción de un elastómero para vulca-

25. nizantes resistentes a los aceites:

Se utiliza la siguiente composición:

Butadieno : 18 kg.

Acrilonitrilo : 8 kg.

Acido oleico : 1 kg.

30. Tetracloruro de carbono : 0,3 kg.



5. Fenil beta naftilamina : 0,3 kg.
 Amoníaco : 20 mol.
 Hidrato de hidrazina : 1 mol.
 Hidroquinona : 0,01 kg.
 Sulfato de cobre : 0,0005 kg.
 Agua purificada para un total de 100 litros.

10. A 22^o la conversión alcanza 95% después de 3 días. El elastómero obtenido se deja trabajar y vulcanizar por los métodos clásicos dando un vulcanizante de buena resistencia a los aceites minerales y carburantes sucedáneos del petróleo.

EJEMPLO 5 - Evolución de la composición SAN en relación con la proporción de conversión.

15. Se prepara una resina SAN a partir de los siguientes ingredientes:

- Estireno : 19 kg.
 Acrilonitrilo : 8 kg.
 Acido oleico : 0,5 kg.
 20. Tetracloruro de carbono : 0,2 kg.
 Amoníaco : 10 mol.
 Hidrato de hidrazina : 1 mol.
 Hidroquinona : 0,01 kg.
 Sulfato de cobre : 0,0015 kg.
 25. Agua purificada para un total de 100 litros.

30. Se extrae una muestra de la emulsión a intervalos de tiempo convenientes. Para cada muestra se mide la proporción de conversión y se dosifica el nitrógeno en el polímero seco. La tabla que se cita a continuación da la correspondencia

322236⁻⁹⁻



entre la proporción de conversión, proporción de nitrógeno en el polímero y porcentaje de acrilonitrilo. Se comprueba una notable homogeneidad del copolímero en el curso de su elaboración.

5.

<u>Conversión</u>	<u>Dosificación de nitrógeno</u>	<u>Acrilonitrilo.</u>
35 %	6,6 %	25
75 %	7,0 %	26,5
85 %	7,2 %	27,2
100 %	7,6 %	28,8

10. EJEMPLO 6 - Velocidad de la conversión, según las proporciones de los monómeros en el caso de resina SAN o ABS.

Se hacen variar las proporciones respectivas de acrilonitrilo y de estireno en el Ejemplo 1, permaneciendo constante la cantidad total de monómeros.

15.

La tabla que viene a continuación indica la duración necesaria para obtener una conversión de 50 % a 25°C.

20.

<u>Acrilonitrilo kg.</u>	<u>Estireno kg.</u>	<u>Duración para 50% de conversión a 25°C</u>
0	35	4 h 10
5	30	2 h 30
10	25	1 h 15
15	20	1 h 05
20	15	2 h 50
25	10	8 h 30

25.

Se ve que existe una zona, que corresponde a una proporción de alrededor de 60 a 70 % de

322236¹⁰ -



estireno, en la que la velocidad de la conversión pasa por un máximo. Lo mismo sucede si se añade un latex de elastómero para producir una resina ABS.

- Como lo reflejan los ejemplos anteriores,
5. el procedimiento, según el presente invento, se adapta particularmente bien a la copolimerización en emulsión del acrilonitrilo, particularmente para producir resinas SAN o ABS. Se puede naturalmente, fabricar una resina ABS por el procedimiento
10. de la invención, y ésto constituye una ventaja suplementaria, utilizando un latex de elastómero fabricado según el procedimiento similar descrito en la patente francesa Nº 1.324.321 llegado al final de la reacción y que se halla aún en su medio de
15. polimerización. Es suficiente inyectar en este latex los monómeros así como los ingredientes necesarios en cantidades, teniendo en cuenta las que pueden ya estar presentes y que provienen de la primera polimerización.

20.

- N O T A -

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles
25. de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia, con fecha 25 de Enero de 1965, bajo el Nº PV.3396 (Seine), acogándose por tanto, a los beneficios que conceden
- 30.

322236

- 11 -



- los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE COPOLIMEROS DE ACRILONITRILLO"; caracterizándose por lo siguiente:
5. 1ª.- Procedimiento para la fabricación de copolímeros de acrilonitrilo, caracterizado porque se hace reaccionar con el acrilonitrilo asociado a por lo menos un comonomero diénico o vinílico, un sistema que lleva, además de un emulsificante constituido por un polihalogenuro orgánico de tipo $C_n X_{2n+2}$, siendo n igual a 1, 2 o 3 y siendo X cloruro y/o bromo, en cantidad comprendida entre 0,2 y 5 % y de preferencia 0,8 a 1,6 % del peso de los monómeros; un compuesto de cobre susceptible de suministrar de 150 a 1000 miligramos y de de preferencia alrededor de 300 miligramos de cobre iónico para 100 litros de suero acuoso; un reductor soluble en agua susceptible de reducir el compuesto de cobre, por lo menos parcialmente, al estado metálico, de preferencia, el hidrato de hidrazina, en cantidad comprendida entre 0,1 y 0,5 % del peso de los monómeros; un coadyuvante óxido-reductor conveniente, tal como un polifenol o un aminofenol y más particularmente hidroquinona, oxihidroquinona, clorhidroquinona, ácido gálico, pirogallol, iconogeno (ácido 1 amino 2 oxinaftilsulfónico 6), en cantidad comprendida entre 0,01 y 0,1 % del peso de los monómeros; y una dosis de amoníaco libre inferior a 1 %
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



del peso de los monómeros.

5. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se aplica un monómero diénico, en particular butadieno y eventualmente un monómero vinílico en particular estireno.

3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se aplica en presencia de un latex de elastómero, en el que al amoníaco libre se ha suprimido completamente.

10. 4ª.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se produce un copolímero de acrilonitrilo en presencia de un latex de elastómero en el que se inyectan los monómeros y los ingredientes o complementos de ingredientes necesarios en un latex de elastómero obtenido que llega al final de la reacción y se encuentra aún en su medio de polimerización.

20. 5ª.- "Procedimiento para la fabricación de copolímeros de acrilonitrilo"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 25 ENE. 1908

MICHELIN & CIE.,
(Compagnie Générale des Etablissements
Michelin)

J. GOMEZ ACEDO Y MODEY
Por el Firmado: F. Hernández Ruiz