

404369

PATENTE DE INVENCION

SECCION TECNICA	De A 13 784-Sp.
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE	_____
SUBCLASE	_____



28

404369

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COPOLIMEROS DE INJERTO
DE ACRILONITRILLO/BROMURO DE VINILO.

Solicitante FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad ale-
mana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Republica -
Federal Alemana.

Int. Cl. ² :	C08F
-----	-----

5. La presente invención se relaciona con un procedimiento para la obtención de copolímeros de in-
jerto a base de copolímeros de N-vinilpirrolidona-ace-
tato de vinilo como sustrato de injerto y con acril-
nitrilo y bromuro de vinilo como monómeros a injertar.

404369



- Ya es sabido que los polímeros que se forman por copolimerización de acrilonitrilo con proporciones elevadas de monómeros halo-sustituídos, que tienen frecuentemente, además de cualidades formadoras de fibras, buenas propiedades inhibidoras de la inflamación, ó en la mayoría de los casos, sin embargo, propiedades retardadoras de la inflamación, resultan adecuados como aditivos inhibidores de la inflamación para medios de recubrimiento, para artículos moldeados tales como láminas y fibras, o estructuras laminares, tales como revestimientos para pisos y tapices.
- 5.
- 10.

- La mayor parte de tales "polímeros de modacrilol" contienen, además de acrilonitrilo, ante todo componentes clorados tales como cloruro de vinilo y/c cloruro de vinilideno. Sin embargo, es conocido que solo se puede lograr una mejora de la estabilidad a la inflamación de las fibras, mediante la incorporación de halógeno en la materia prima de la fibra, tal como por ejemplo, por una copolimerización de acrilonitrilo con cloruro de vinilo, bajo influenciación o empeoramiento de otras propiedades de la fibra. Esto se aplica especialmente para aquéllos copolímeros de acrilonitrilo en los cuales el grado de ininflamabilidad necesario solo se puede lograr mediante una incorporación de una proporción relativamente alta del comonómero que contiene halógeno. Las fibras que, por ejemplo, se componen de tales polímeros, o que contienen tales polímeros como aditivos, muestran frecuentemente, bajo los efectos de calor seco o de agua caliente, un claro encogimiento, más alto en comparación con las muestras de fibras de
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



un 100 % o casi un 100 % de poliacrilonitrilo. Además, en muchos casos se aprecia una disminución de la temperatura de plastificación del polímero y una disminución de la estabilidad a la luz y al calor.

5. Ultimamente, se recomienda el empleo de bromuro de vinilo como comonomero para crear polímeros estables a la inflamación. Se ha demostrado que, por ejemplo, los copolímeros de acrilonitrilo/bromuro de vinilo no eran tan inestables a la luz y al calor como inicialmente se había supuesto.

10. Es característico que un grado determinado de resistencia a la inflamación en los copolímeros - se logra con una cantidad mas reducida de halógeno - incorporado en total, si durante la copolimerización no se emplean componentes conteniendo solo cloro sino una mezcla de componentes conteniendo cloro y bromo.

15. Por la publicación de la solicitud de patente alemana 1.595.030 se conoce además que los copolímeros de acrilonitrilo/bromuro de vinilo, que contienen incorporado menos de un 50 % en peso de bromuro de vinilo, poseen un cuadro de propiedades más ventajoso que los polímeros con una cantidad comparable de cloruro de vinilo.

20. Ante todo la estabilidad a la luz y al calor habrá de estar apreciablemente mejorada, dándose para ello la siguiente explicación: En la copolimerización de acrilonitrilo/cloruro de vinilo se forman, debido a las condiciones de reacción especiales de los dos componentes, unas cadenas de moléculas que contienen una secuencia mayor de unidades de cloruro de vinilo.

25. 30.



- Se favorece así una deshidrocloración inducida por luz y/o calor que progresa a lo largo de esta secuencia. Por el contrario, el bromuro de vinilo se reparte en la copolimerización estadísticamente a través de la
5. cadena que se forma; no se forman por lo tanto secuencias mas largas de bromuro de polivinilo y por lo tanto las unidades de acrilonitrilo en la cadena ejercen un efecto bloqueador contra la eliminación del bromuro de hidrógeno, iniciado por la luz y el calor.
10. Esta "estabilización" de la cadena de polímero se pierde a medida que aumenta la incorporación de bromuro de vinilo, de manera que los copolímeros - de acrilonitrilo/bromuro de vinilo con mas de un 50 % en peso de bromuro de vinilo como polímero formador
15. de fibras no han podido lograr hasta ahora importancia alguna. Además, la copolimerización de bromuro de vinilo c con acrilonitrilo resulta crítica con respecto al rendimiento y grado de polimerización cuando la mezcla de monómeros a polimerizar contiene principalmente bromuro
20. de vinilo.
- El desarrollo de los polímeros de bromuro de vinilo, que no muestran las desventajas mencionadas y que contienen el bromuro de vinilo en altas proporciones, serían siempre de desear si tales materiales se
25. han de emplear como aditivos inhibidores de la inflación para artículos moldeados, tales como hilos o fibras. El desarrollo de zonas cristalizadas en el - hilo, al formar los hilos, será destruido en la mayoría de los casos mediante aditivos y esto más cuanto
30. mayor sea la cantidad de tales aditivos y las propieda

404369

- 5 -



des del hilo se empeoran en forma correspondiente.

5. Se ha descubierto ahora que se obtienen polímeros constituidos de bromuro de vinilo y acrilonitrilo con estabilidad mejorada, con un alto contenido de bromuro de vinilo, mediante una polimerización de injerto, si mezclas de los dos monómeros se polimerizan radicalmente, en un medio acuoso, en presencia de un copolímero de N-vinilpirrolidona/acetato de vinilo.
10. Los copolímeros de injerto de bromuro de vinilo/acrilonitrilo se obtienen también con contenidos en bromuro de vinilo superiores a un 50 % en peso en buen rendimiento y con un grado de polimerización satisfactorio. Los copolímeros de injerto que contienen menos de un 50 % en peso de bromuro de vinilo incorporado muestran,
15. en comparación con los correspondientes copolímeros de acrilonitrilo/bromuro de vinilo, unos puntos de plastificación más elevados.

20. El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de copolímeros de injerto de acrilonitrilo/bromuro de vinilo, mediante polimerización radicalmente iniciada, caracterizado porque el acrilonitrilo y el bromuro de vinilo se polimerizan en un medio acuoso en presencia de un copolímero de N-vinilpirrolidona/acetato de vinilo.

25. Como sustratos de injerto sirven los copolímeros de N-vinilpirrolidona y acetato de vinilo. Tales sustratos de injerto se obtienen si, en medio acuoso, acetato de vinilo y N-vinilpirrolidona se polimerizan a temperaturas de 40 - 100°C, preferentemente 60 - 80°C,
30. bajo empleo de iniciadores suministradores de radicales.



- Como iniciadores suministradores de radicales son adecuados los peróxidos, los compuestos azoicos alifáticos o los "sistemas Redox". Sustratos de injerto especialmente buenos se obtienen si en medio neutro se emplean compuestos azoicos alifáticos, preferentemente -
5. azodiisobutironitrilo. Los sustratos de injerto así producidos, que se obtienen como mezclas en forma de emulsión, se pueden emplear sin ulterior elaboración en la copolimerización de injerto ulterior.
10. Resultados especialmente buenos se logran con sustratos de injerto que contienen un 30 - 80 % en peso, preferentemente un 40 - 70 % en peso de N-vinilpirrolidona y un 20 - 70 % en peso, preferentemente un 30 - 60 % en peso de acetato de vinilo.
15. Los copolímeros de N-vinilpirrolidona/acetato de vinilo se emplean como sustratos de injerto en cantidades de un 3,5 - 30 % en peso, preferentemente en una cantidad de un 5 - 15 % en peso, referido a la cantidad total de la mezcla de monómeros a injertar.
20. Los sustratos de injerto se emplean en forma de emulsiones acuosas con un contenido en materia sólida de un 10 - 70 % en peso, preferentemente un 15 - 40 % en peso.
- Como monómeros de injerto se emplean acrilonitrilo y bromuro de vinilo en mezcla. Estas mezclas se
25. pueden variar en su composición entre amplios límites, de manera que por la polimerización de injerto se formen productos polímeros que contienen de un 15 a un 81,5 % en peso de acrilonitrilo y de un 1,5 a un 80 %
30. en peso de bromuro de vinilo, ascendiendo la suma de

404369 - 7 -



los contenidos en porcentos de sustrato de injerto y monómero incorporado a un 100 %.

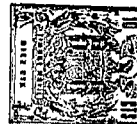
5. Los polímeros con propiedades especialmente ventajosas se obtienen si se emplean mezclas de monómeros que contienen un 10 - 60 % en peso de bromuro de vinilo y un 40 - 90 % en peso de acrilonitrilo.

La polimerización de injerto se puede efectuar como una copolimerización en emulsión y como una copolimerización en dispersión.

10. Preferentemente se emplea, por ejemplo, el método de polimerización por precipitación en el que la mezcla de monómeros a polimerizar se polimeriza en presencia del sustrato de injerto en medio acuoso y los copolímeros de injerto que se forman se separan ya durante la polimerización en forma finamente particulada.

15. Aquí, se puede presentar la cantidad total de la base de injerto en emulsión acuosa y dosificar en forma continua o en porciones la mezcla de monómeros. Especialmente ventajoso es, sin embargo, dosificar el sustrato de injerto y la mezcla de monómeros simultáneamente y en porciones, durante un periodo de tiempo limitado, en el recipiente de reacción.

20. De esta manera se obtienen polímeros de constitución especialmente unitaria. La copolimerización de injerto se efectúa en recipientes de vidrio o recipientes de reacción revestidos de vidrio o también en autoclaves de acero inoxidable. Estos recipientes de reacción deberán estar dotados de dispositivos para agitar el contenido y permitir reacciones bajo ligera sobrepresión.
- 25.
- 30.



404369

- La polimerización de injerto se inicia mediante iniciadores suministradores de radicales libres. Entre estos se cuentan los compuestos peroxídicos y las combinaciones de agentes de oxidación y agentes de reducción, en caso dado en combinación con compuestos de metales pesados. Son especialmente adecuados los peróxidos hidrosolubles de naturaleza orgánica e inorgánica. Entre estos se han de entender los compuestos que en su molécula llevan una agrupación peróxido (-O-O-). Preferentemente se emplean, ante todo, las sales alcalinas y amónicas del ácido sulfúrico peroxídico, además, el peróxido de hidrógeno y los hidroperóxidos orgánicos derivados de él. Por ejemplo se puede emplear un 0,1 - 3,0 % en peso, preferentemente un 0,5 - 1,0 % en peso de tales compuestos, referido al peso del material monómero polimerizable. Para la activación se recomienda, además, la adición de agentes de reducción que, en combinación con los compuestos peroxídicos mencionados, se pueden transformar fácilmente en mayores valencias. Mediante el empleo de un "sistema Redox" de estos, se puede iniciar la polimerización ya a temperaturas alrededor de los 10°C. Agentes de reducción adecuados son, por ejemplo, dióxido de azufre, los bisulfitos alcalinos y amónicos, el formaldehidosulfoxilato de sodio y los ácidos sulfínicos, así como sus sales. Los activadores se emplean en una concentración de un 0,1 - 3,0 % en peso, referido a la mezcla de monómeros a polimerizar. Es ventajoso agregar el sistema catalítico, compuesto del compuesto peroxídico y del agente de reducción, en forma continua o en porciones durante el
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

404369

- 9 -



transcurso de la polimerización, para mantener así una concentración de catalizador homogénea en la mezcla de reacción.

5. La copolimerización de injerto se efectúa, con los catalizadores y activadores descritos, a temperatura de 10 - 80°C, preferentemente a 25 - 70°C. Es ventajoso trabajar en ausencia de oxígeno y, en caso dado, dosificar los distintos componentes del sistema de polimerización en presencia de gases inertes. Se ha acreditado realizar la polimerización con una ligera sobrepresión de nitrógeno, hasta unas 3 atmósferas de sobrepresión.

10. La calidad del polímero depende entre ciertos límites del pH del medio de reacción. Buenos resultados se logran en medio ácido con un pH entre 4 y 6. Para garantizar, ante todo en la fase inicial de la reacción, un desarrollo bueno, libre de perturbaciones, de la polimerización, es ventajoso emplear, al principio de la reacción de injerto, reducidas cantidades de emulsionantes. Se pueden emplear emulsionantes iónicos y/o no iónicos.

15. Son especialmente adecuados los emulsionantes aniónicos tales como las sales alcalinas hidrosolubles de ácidos grasos y ácidos sulfónicos alifáticos de cadena larga. También se pueden utilizar las sales de semiésteres de ácido sulfónico formados a partir de alcoholes de cadena larga. Se emplea 0,1 - 1,0 % en peso, referido al peso de los monómeros. Frecuentemente, es ventajoso emplear los emulsionantes, ya al comenzar la polimerización, disueltos en un preparado
- 20.
- 25.
- 30.



acuoso.

- En la copolimerización de injerto de mezclas de acrilonitrilo/bromuro de vinilo, especialmente con elevados contenidos en acrilonitrilo, está indicado -
5. el empleo de reguladores de la polimerización para evitar la formación de proporciones de polímero con un peso molecular excesivamente alto. Reguladores - adecuados con, por ejemplo, los alquil- y arilmercaptanos, los compuestos clorados, tales como tetracloruro de carbono o cloroformo y alcoholes primarios.
- 10.

- Los índices de viscosidad, medidos en soluciones en dimetilformamida (DMF), muestran en los copolímeros de injerto de acrilonitrilo/bromuro de vinilo una tendencia disminuyente según aumenta el contenido en bromuro de vinilo en el polímero. Los valores $[\eta]$ determinados se encuentran dentro de un límite - de 0,35 a 3,5 con $t = 20^{\circ}\text{C}$.
- 15.

- Los copolímeros de injerto, que se obtienen según el procedimiento reseñado, se pueden elaborar, con contenidos en acrilonitrilo de un 50 - 80 % en peso, a hilos y fibras que tienen buena estabilidad a la inflamación.
- 20.

- Los copolímeros de injerto de acrilonitrilo/bromuro de vinilo obtenidos son especialmente adecuados como aditivos que pueden mejorar la difícil inflamabilidad de otros acril- y "modacrilpolímeros".
- 25.

La buena compatibilidad de las mezclas permite también un empleo de polímeros que contienen más de un 50 % en peso de bromuro de vinilo.

30. La invención se explica a continuación a. -



base de ejemplos. las indicaciones de porcentajes se refieren al peso, siempre que no se señale otra cosa.

5. Las viscosidades intrínsecas indicadas en los ejemplos $[\eta]$ se determinaron mediante mediciones de la viscosidad de soluciones de los polímeros en dimetilformamida a 20°C (véase H.G.Elias "Makromoleküle" página 265 a 266 Hüthig y Wepf-Verlag, Basilea y Heidelberg, 1971).

10. EJEMPLO 1

En la polimerización se emplean las siguientes soluciones y mezclas:

- | | |
|-----|--|
| I | 1200 g de agua desionizada |
| | 3 g de sulfato de laurilo |
| 15. | 3 g de ácido sulfúrico |
| II | 500 g de agua desionizada |
| | 4,5 g de sulfato potásico |
| III | 1500 g de agua desionizada |
| | 3 g de bisulfato de sodio |
| 20. | 160 g de emulsión acuosa de un copolímero (19 %) constituido de un 75 % de N-vinilpirrolidona y un 25 % de acetato de vinilo |
| IV | 230 g de acrilonitrilo (AN) |
| 25. | 340 g de bromuro de vinilo (vBr) (AN : vBr = 40 : 60) |

30. La solución I se introduce, bajo atmósfera de N₂, en un autoclave de 6 litros. Las soluciones II y III y la mezcla de monómeros IV se dosifican, a 40°C y una velocidad de agitación de 150 r.p.m., en porciones en el recipiente de reacción de manera que en el -



- plazo de 5 horas, en intervalos de 30 minutos, en cada caso, se introduzcan 1/10 de II, III y IV con reducida sobrepresión de nitrógeno (unas 3 atmósferas de sobrepresión) en el recipiente de reacción. Se deja reaccionar ulteriormente durante 5 horas ($t = 40^{\circ}\text{C}$). Después de este periodo de tiempo se aísla un copolímero de bromuro de vinilo/acrilonitrilo de partículas finas, fácilmente filtrable.
- 5.

Rendimiento: 465 g (78 %) $[\eta]_{\text{DMF}} = 0,78$ a $t = 20^{\circ}\text{C}$

10.

Composición: 51 % de bromuro de vinilo; 44 % de acrilonitrilo, 5 % de sustrato de injerto.

- El copolímero de injerto obtenido es adecuado como aditivo inhibidor de la inflamación para cuerpos moldeados de materiales sintéticos.
- 15.

EJEMPLO 2

- Se preparan otros tres polímeros según las instrucciones indicadas en el ejemplo 1 con la variación de que se modificaron las proporciones en peso de la mezcla de monómeros. Los rendimientos en polímero, los contenidos en bromuro de vinilo de los polímeros de injerto aislados y sus índices de viscosidad figuran en la tabla dada a continuación:
- 20.



	Proporciones en peso de los monómeros AN/VBr	Rendimiento %	Contenido en VBr %	[?] DMF t = 20°C
	1.) 80/20	85,5	14,6	3,36
5.	2.) 60/40	83,0	33,0	1,24
	3.) 20/80	64,0	63,5	0,42

N O T A

10. Descripta suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.
15. También se hace constar que el invento se refiere a - una solicitud de Patente presentada en Alemania con el número P 21 32 171.1 de 29 de junio de 1971, acogiendo se por lo tanto a los beneficios que conceden 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, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE COPOLÍMEROS DE INJERTO DE ACRILONITRILLO/BROMURO DE VINILO, caracterizándose por lo siguiente:
25. 1ª.- Procedimiento para la obtención de copolímeros de injerto de acrilonitrilo/bromuro de vinilo, mediante polimerización radicalmente iniciada, caracterizado porque se polimerizan acrilonitrilo y bromuro de vinilo, en medio acuoso, en presencia de un copolímero de N-vinilpirrolidona/acetato de vinilo y de un 0,1
- 30.

404369

- 14 -

28



a un 3,0 % en peso, referido a los monómeros, de un iniciador formador de radicales, a temperaturas entre 40 y 80°C y a un pH de 4 a 7.

5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como iniciador formador de radicales se emplea un catalizador Redox compuesto de un peroxi y de un compuesto de azufre.

10. 3ª.- Procedimiento para la obtención de copolímeros de injerto de acrilonitrilo/bromuro de vinilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

28 JUN. 1972

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmados: L. Goeta Fernández