

A1 422090 760401 COBF 15/3



Int. Cl. ² : COBF

PATENTE DE INVENCION

Ref. Le A 14 792-Spa.

422090

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COPOLIMEROS DE
ACRILONITRILO - CLORURO DE VINILO UNITARIOS.

=====

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal - Alemana.

=====

La invención se refiere a un procedimiento para la copolimerización de acrilonitrilo y cloruro de vinilo y, en caso dado, ulteriores compuestos copolimerizables, con un rendimiento volumen-tiempo mejorado.

5



Los copolímeros con un 20 - 85 % de acrilonitrilo y un 80 - 15 % de cloruro de vinilo son adecuados para la obtención de hilos y fibras, los así llamados modacrilos.

5 Además, de las buenas propiedades de fibras, los modacrilos tienen, conforme a su contenido en cloro, una elevada resistencia a la inflamación, lo que los hace excelentemente adecuados para su empleo como material para pelucas, -
10 pieles tejidas, ropa para niños, tapices, telas decorativas, cortinas, visillos y similares.

10 Ya se conoce la obtención de los copolímeros de acrilonitrilo - cloruro de vinilo por el procedimiento de polimerización en emulsión. Aquí se trabaja con los catalizadores usuales, por ejemplo, persulfatos, percarbonatos, peróxido de hidrógeno, en caso dado bajo adición de compuestos reductores, tales como aminas, mercaptanos, piro-sulfito y emulsionantes, por ejemplo, sulfonatos alquílicos, sulfonatos alquilarílicos, laurilsulfato sódico, dioctilsulfosuccinato sódico. En muchos casos también ha demostrado ser ventajoso un sistema tampón para mantener constante el pH.

20 La copolimerización de acrilonitrilo - cloruro de vinilo tiene la peculiaridad de las diferentes reactividades de los monómeros, siendo el acrilonitrilo considerablemente más reactivo que el cloruro de vinilo (véase J. Brandrup y E. H. Immergut, Polymer Handbook, Interscience Publ., New York
25 1966). Una polimerización en la que se presenta toda la mezcla de monómero conduce a unos productos faltos de unidad e inútiles como material de fibra, ya que primeramente se forman polímeros muy ricos en acrilonitrilo, hacia el final de polimerización, sin embargo, cuando ha bajado la concentración del acrilonitrilo, polímeros muy ricos en cloruro de vi
30



nilo. Los distintos componentes de la mezcla de reacción no son compatibles entre sí y no se pueden preparar soluciones de hilado utilizables. Para obtener polímeros unitarios con una proporción de AN-VC definida es necesario efectuar la po
5 limerización en forma semicontinua, ajustar, en la iniciación de la polimerización, una proporción de monómeros AN-VC determinada y mantener constante la proporción de los monóme
ros mediante ulterior dosificación continua del acrilonitrilo que se consume mas rápidamente y, en caso dado, de ulte
10 riores componentes, tales como por ejemplo del iniciador. La cantidad total de cloruro de vinilo se presenta por regla ge
neral al iniciarse la polimerización, en caso dado también - se puede dosificar, sin embargo, una parte del cloruro de vi
nilo adicionalmente durante el transcurso de la polimeriza
15 ción. Además, es necesario trabajar a temperaturas relativamente bajas para obtener productos unitarios con buenas propiedades de fibra. A estas temperaturas resulta un impedimen
to la lenta velocidad de polimerización, lo que implica tiem
pos de polimerización largos si se quieren obtener buenos -
20 rendimientos.

Sorprendentemente se ha descubierto ahora que la -
velocidad de polimerización se puede acelerar considerablemente en este modo de trabajo semicontinuo si al preparado -
de polimerización, al comenzar la polimerización, se le agre
25 ga una reducida proporción de un latex de copolímero de acrilonitrilo - cloruro de vinilo y que, de esta manera, se mejo
ran las propiedades de las fibras del polímero. Ya es conoci
do que mediante la presentación de un latex se pueden acortar
los tiempos de inducción de la polimerización y mediante po
30 limerización sobre las partículas de polímero presentado se



5 pueden obtener latices unitarios y concentrados (véase por -
ejemplo Houen-Weyl, tomo XIV/L, pág. 339 y patente US 2.520.
959). En el procedimiento descrito en la patente US 2.520.959
se emplea la presentación del latex para la obtención de la-
tices mas concentrados, disponiéndose las condiciones de po-
limerización de manera que sólo las partículas de polímero -
existentes sigan creciendo, pero no se forman partículas de
latex nuevas. Este procedimiento descrito tiene como conse-
cuencia que la polimerización se desarrolla muy lentamente y
10 mas lentamente aún cuanto mayores y menos numerosas sean las
partículas de latex.

15 Por el contrario, en el procedimiento de la presen-
te invención, los tamaños de partcula no se varían sorpren-
dentemente durante la polimerización, sino que el número de
partículas aumenta aproximadamente en cincuenta veces. Además,
se ha descubierto que por la presentación del latex para to-
do el desarrollo de la polimerización se logra una velocidad
de polimerización considerablemente mayor y por lo tanto un
rendimiento volumen-tiempo mejorado en polímero y una mejor
20 transformación, referido al cloruro de vinilo. Además se ob-
tienen mejores rendimientos referidos al cloruro de vinilo.

Objeto de la invención es un procedimiento para la
obtención de copolímeros de acrilonitrilo - cloruro de vini-
lo unitarios, compuestos de un 20 - 85 % en peso de unidades
de acrilonitrilo y un 80 - 15 % de unidades de cloruro de vi-
nilo y, en caso dado, ulteriores compuestos copolimerizados,
con un rendimiento volumen-tiempo mejorado, por el procedi-
miento de la polimerización en emulsión con un elevado exce-
so en cloruro de vinilo y bajo dosificación continua de acri-
lonitrilo, que se caracteriza porque la polimerización se -
30



inicia en presencia de una presentación de latex de copolímero de acrilonitrilo - cloruro de vinilo.

5 En una forma de ejecución preferente se efectúa la polimerización bajo ausencia de sales de metales pesados a -
temperaturas de 5° a 40°C. Ha demostrado ser especialmente -
ventajosa, además, la realización de la polimerización a temperaturas de 15 a 25°C. Si en esta polimerización se quiere
obtener un polímero con una proporción AN : VC exactamente -
definida entonces, al emplear una presentación de latex, se
10 puede dosificar en una unidad de tiempo determinada una ma-
yor cantidad de acrilonitrilo, sin que por ello varíe la proporción de los monómeros AN : VC y lograrse, en tiempos co-
rrespondientemente iguales, un mayor rendimiento en polímero.

15 Si como comparación se efectúan dos preparados de polimerización semicontínuos en la forma descrita, diferen-
ciándose éstos sólo porque a uno de los preparados, al ini-
ciar la polimerización, se le agrega una preparación de la-
tex, dosificándose sin embargo en igual tiempo cantidades -
iguales de acrilonitrilo e iniciador, debido a las diferen-
20 tes velocidades de polimerización de ambos preparados se ob-
tienen los resultados siguientes: el preparado con presenta-
ción de latex dá, en alto rendimiento, un producto con la -
proporción deseada de acrilonitrilo y cloruro de vinilo, el
preparado sin la presentación de latex, en reducido rendimiento,
25 un producto con una proporción de acrilonitrilo muy alta
y una proporción de cloruro de vinilo muy baja. En el segundo
de los casos se varía la proporción de monómeros AN : VC
después de la iniciación de la polimerización, ya que el acri-
lonitrilo dosificado en el autoclave de polimerización, debido
30 do a la velocidad de reacción mas lenta, no se consume confor



me a la cantidad dosificada, sino que enriquece la proporción de monómeros resultando en forma correspondiente a una mayor proporción de monómeros AN : VC también una mayor proporción de polímero AN : VC.

5 Para obtener un polímero igual como en el primero de los casos se ha de reducir la cantidad de acrilonitrilo - dosificada de manera que la proporción de monómeros AN : VC se mantenga constante y la cantidad de acrilonitrilo dosificada corresponda a la cantidad de acrilonitrilo consumido.

10 La ventaja del procedimiento de la presente invención, en comparación con los procedimientos tradicionales, - consiste por lo tanto en que mediante la adición de una presentación de latex la copolimerización de acrilonitrilo - cloro de vinilo se puede realizar mas rápidamente y con un -
15 rendimiento volumen-tiempo mejorado.

 Los productos así obtenidos son solubles, por ejemplo, en acetona, acetonitrilo y sulfóxido dimetílico, tienen una buena termoestabilidad, muestran tanto en forma sólida - como también en solución, también a temperatura mas elevada, solo ya ligera disociación de ácido clorhídrico, se pueden -
20 teñir bien y se pueden elaborar, tanto por hilado en húmedo como también por hilado en seco, a fibras e hilos con excelentes propiedades textiles y elevada resistencia a la infla
 mación.

25 En los ejemplos a continuación se explica el procedimiento de la presente invención con mas detalle.

 Las partes mencionadas son partes en peso.

EJEMPLO 1.

30 En un autoclave de polimerización se introducen -



16.200 partes de agua desionizada, 32 partes de piro-sulfato
sódico, 80 partes de laurilsulfato sódico, 20,5 partes de -
acetato sódico (anhidro), 15 partes de ácido acético, 800 -
partes de un latex de copolímero de acrilonitrilo - cloruro
5 de vinilo con un contenido en materia sólida de un 5 % y 250
partes de acrilonitrilo. Se enjuaga con nitrógeno, se intro-
ducen a presión 4.200 partes de cloruro de vinilo y se ajusta
una temperatura de 20°C. La polimerización se inicia por
dosificación de 13,5 partes de persulfato potásico en 300 -
10 partes de agua desionizada y en forma continua se bombean -
por hora 170 partes de acrilonitrilo, así como una solución
de 4,5 partes de persulfato potásico en 100 partes de agua.

Después de 7 horas se alcanza un contenido en mate-
ria sólida de un 12,4 %, se extrae el latex del autoclave, -
15 se precipita con acetona y se elabora. Se obtienen 2.660 par-
tes de polímero con un contenido en cloro de un 30,0 % y un
contenido en nitrógeno de un 11,76 % (proporción AN : VC =
45,7 : 54,/) y un valor K de 67,6 (solución al 0,5 % en dime-
tilformamida, 25°C) según Fikentscher, Cellulosechemie 13,
20 58 (1932).

Ensayo comparativo 1.

Se repite el mismo ensayo de arriba, pero se supri-
me la presentación de latex. Después de 7 horas de duración
25 de la polimerización se alcanza un contenido en materia sólí-
da de un 9,0 %. Después de la elaboración se obtienen 1.370
partes de polímero con un contenido en cloro de un 25,4 % y
un contenido en nitrógeno de un 14,2 % (AN : VC = 54,6 : 45,4)
y un valor K de 86,5.

30 Este ensayo, sin la presentación de latex, da, por



5 lo tanto, debido a la velocidad de polimerización mas lenta, un rendimiento considerablemente peor en polímero que en el ejemplo 1. Además, el polímero no posee la composición deseada, ya que la proporción de acrilonitrilo en el polímero es demasiado alta y la proporción en cloruro de vinilo demasiado baja.

Ejemplo comparativo 2.

10 Para obtener un producto similar al del ejemplo 1 se repite el ejemplo 1, pero se suprime la presentación de latex y se dosifican solamente 130 partes de acrilonitrilo por hora. Después de una duración de la polimerización de 7 horas se alcanza un contenido en materia sólida de un 9,0 %. Después de la elaboración se obtiene un rendimiento de 1.650 partes de polímero con un contenido en cloro de un 29,6 % y un contenido en nitrógeno de 12,14 % (AN : VC = 46,8 : 53,2) y un valor K de 68,5.

15 Este polímero, si bien posee la composición deseada según el ejemplo 1, el rendimiento en polímero es considerablemente inferior al del ejemplo 1 debido a la velocidad de polimerización mas lenta.

EJEMPLO 2.

25 Se repite el ejemplo 1 inclusive la presentación de latex y se dosifican 130 partes de acrilonitrilo por hora. Después de una duración de la polimerización de 7 horas se alcanza un contenido en materia sólida de un 14,2 %. El rendimiento asciende a 2.160 partes de polímero con un contenido en cloro de un 32,7 % y un contenido en nitrógeno de 10,7 % (AN : VC = 41,3 : 58,7) y un valor K de 66,0.

30



Comparando este preparado de polimerización con el ensayo comparativo 2, del que se diferencia por la presentación de latex agregada, demuestra el contenido en materia sólida madido cada hora claramente la mayor velocidad de polimerización en el ejemplo 2 (véase Fig. 1).

EJEMPLO 3.

En un autoclave de polimerización se introducen - 16.200 partes de agua desionizada, 32 partes de piro-sulfito sódico, 80 partes de dioctilsulfosuccinato sódico, 20,5 partes de acetato de sodio (anhidro), 15 partes de ácido acético, 800 partes de un latex de copolímero de acrilonitrilo-cloruro de vinilo con un 4 % de contenido de materia sólida y - 250 partes de acrilonitrilo. Después de enjuagar con nitrógeno se introducen a presión 4.200 partes de cloruro de vinilo. A 20°C se inicia la polimerización mediante introducción dosificada de 13,5 partes de persulfato potásico en 300 partes de agua desionizada y a continuación se bombean en forma continua, por hora, 140 partes de acrilonitrilo así como una solución de 4,5 partes de persulfato potásico en 100 partes de agua. Después de 7 horas se alcanza un contenido en materia sólida de un 11,1 %, el latex se extrae del autoclave, se precipita con acetona y se elabora. Se obtienen 1.920 partes de polímero con un contenido en cloro de un 30,95 % y un contenido en nitrógeno de un 11,24 % (proporción AN : VC = 43,9 : 56,1) y un valor K de 87,0.

Ensayo comparativo 3.

Se repite el ejemplo 3 sin la adición de la presentación de latex. Después de una polimerización de 7 horas de



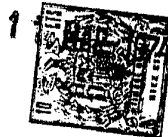
duración se alcanza un contenido en materia sólida de un 8,8
%. Después de la elaboración se obtienen 1.220 partes de po-
límico con un contenido en cloro de un 29,4 % y un contenido
en nitrógeno de un 12,65 % (AN : VC = 48,1 : 51,9) y un va-
lor K de 95,0.

También este ensayo, sin la presentación de latex,
da, debido a la velocidad de polimerización mas lenta, un -
rendimiento considerablemente peor en polímico que en el ejem-
plo 3. Además, el polímico no tiene la composición deseada -
como en el ejemplo 3 ya que la proporción de acrilonitrilo -
en el polímico es demasiado alta y la proporción en cloruro
de vinilo demasiado baja.

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 de modificaciones de detalle en cuanto no alte-
ren su principio fundamental. También se hace constar que el
invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en
Alemania, con fecha 8 de enero de 1973, bajo el número P 23
00 713.8, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que con-
ceden 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 OBTENCION DE COPOLIMICOS DE ACRILONITRI-
LO - CLORURO DE VINILO UNITARIOS; caracterizándose por lo si-
guiente:

1ª.- Procedimiento para la obtención de copolíme-
ros de acrilonitrilo - cloruro de vinilo unitarios, compues-



5 tos de un 20 - 85 % en peso de unidades de acrilonitrilo y -
un 80 -15 % de unidades de cloruro de vinilo y en caso dado
ulteriores compuestos copolimerizados, en rendimiento volu-
men - tiempo mejorada, por el procedimiento de la polimeriza-
ción en emulsión con un elevado exceso en cloruro de vinilo
y bajo dosificación continua de acrilonitrilo, caracterizado
porque la polimerización se inicia en presencia de una pre-
sentación de latex de copolímero de acrilonitrilo - cloruro
de vinilo.

10 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque la polimerización se efectúa bajo ausen-
cia de sales de metales pesados, a temperaturas de 5 a 40°C.

15 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque la polimerización se realiza a temperatu-
ras de 15 - 25°C.

4ª.- Procedimiento para la obtención de copolíme-
ros de acrilonitrilo - cloruro de vinilo unitarios, tal y co-
mo queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e
ilustrado en los adjuntos dibujos.

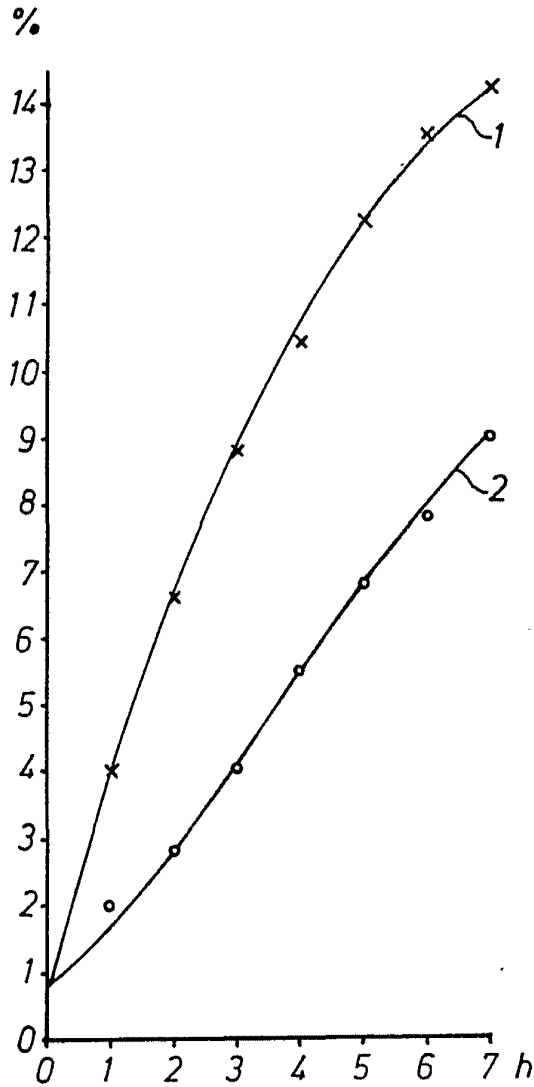
20 Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid 11 MAR. 1974

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEROS, INGENIERO

En p. Firmado: L. Gaeta Fernández



ESCALA
VARIABLE

Madrid 11 MAR. 1974

J. BOMEZ ACELLO Y MODET
p. p. Firmado: L. Gacia Fernández