

3. COPIA

440,369

PATENTE DE INVENCION

Le A 15 955-Sp.

Int. Cl.: e 07F
-----------------

## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COPOLIMEROS DE  
ACRILONITRILLO-CLORURO DE VINILO QUIMICAMENTE  
UNITARIOS.

-----

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

-----

La invención se refiere a un  
procedimiento para la obtención de copolímeros de  
un 25 a 60% de acrilonitrilo y un 40 a 75% de clo-  
ruro de vinilo y en caso dado ulteriores compuestos  
copolimerizables, con grado de blancura mejorado y

estabilidad térmica mejorada.

Los copolímeros de acrilonitrilo y cloruro de vinilo son adecuados para la obtención de hilos y fibras, las así llamadas fibras de modacrilo. Además de buenas propiedades de fibra, las fibras de modacrilo tienen una alta resistencia a la inflamabilidad, debido a su contenido en cloro, lo que las hace excelentemente adecuadas para su empleo como material para pelucas, pieles, ropa infantil, alfombras, materiales de decoración, cortinas y visillos, y otros.

En la literatura se han descrito varios procedimientos para la copolimerización de acrilonitrilo y cloruro de vinilo, según el procedimiento de la polimerización en emulsión.

Peculiar en la copolimerización de acrilonitrilo-cloruro de vinilo son las distintas reactividades de los monómeros, siendo el acrilonitrilo considerablemente más reactivo que el cloruro de vinilo (vease J. Bradrup y E.H. Immergut, Polymer Handbook, Interscience Publ., New York 1966). Una polimerización en la que se presente toda la mezcla de monómero conduce a productos muy no unitarios y no utilizables como material fibrosos, ya que se forman primeramente polímeros al principio muy ricos en acrilonitrilo, hacia finales de la polimerización, cuando baja la concentración de acrilonitrilo, muy ricos en cloruro de vinilo. Los distintos componentes de la mezcla de polímero no son compatibles entre sí y no se pueden preparar soluciones de hilado utilizables. Para obtener polímeros químicamente unitarios con una proporción AN:VC definida, es necesario efectuar la polimerización en forma semi-continua, al iniciar la polimerización ajustar una proporción de monómeros AN:VC determinada y mantener constante

la proporción en monómeros mediante dosificación ulterior del acrilonitrilo, que se consume mas rapidamente, y en caso dado de ulteriores componentes monómeros y del iniciador.

5 La polimerización se efectúa, por lo tanto, en presencia de un exceso de cloruro de vinilo, presentándose la cantidad total de cloruro de vinilo por regla general al iniciar la polimerización. En caso dado se puede dosificar también una parte del cloruro de vinilo adicionalmente en el transcurso de la polimerización.

10 La polimerización en emulsión de acrilonitrilo y cloruro de vinilo se puede activar con los catalizadores hidrosolubles usuales, tales como persulfatos o peróxidos de hidrógeno.

15 Para lograr una velocidad de polimerización suficiente, también a temperaturas bajas, ha demostrado ser sin embargo ventajosa una activación con sistemas Redox, tales como persulfatos bajo adición de componentes reductores, tales como aminas, mercaptanos o compuestos del azufre tetra-  
20 sulfatos y compuestos del ácido sulfuroso, tales como piro-sulfito, hidrogenosulfito, sulfito o dióxido de azufre como anhídrido del ácido sulfuroso. Conforme al actual estado de la técnica se agregan, al emplear este sistema Redox, los componentes oxidantes y reductores en proporciones cuantitativas  
25 aproximadamente iguales o emplear un exceso de los componentes oxidantes para garantizar un desarrollo igualado de la polimerización.

30 Así, por ejemplo, según la patente canadiense 704 778, ejemplo A, al iniciar la polimerización, se presentan 0,044 partes de persulfato potásico y 0,044 partes

de dióxido de azufre, en el transcurso de la polimerización se agregan otras 2,7 partes de persulfato potásico y 2,7 partes de dióxido de azufre. Se mantiene por lo tanto exactamente la proporción de 1:1 entre persulfato y dióxido de azufre. En el ejemplo 1 de la misma patente se emplean 1,5 partes de persulfato potásico y 1,85 partes de bisulfito sódico, en el ejemplo 2, 2,61 partes de persulfato potásico y 2,24 partes de bisulfito sódico.

Según la patente de la República Democrática Alemana 45.280 se emplean 60 partes de persulfato potásico y 20 partes de piro-sulfato sódico, esto es, un exceso de componente oxidante.

Para mantener el desarrollo de la polimerización, independientemente de las oscilaciones del pH, se le agrega al sistema de polimerización, en muchos casos, un sistema tampón que ha de ajustar un pH definido. Así, por ejemplo, en la patente de la República Democrática Alemana 45.280 se describe un sistema tampón de lejía sódica y ácido fosfórico, que ha de ajustar un pH de 4,4 - 4,8.

Con este procedimiento se pueden obtener polímeros de los cuales se logran hilos y fibras con buenas propiedades textiles. Una desventaja de los polímeros así obtenidos es, sin embargo, su grado de blancura insatisfactorio y su reducida termoestabilidad, es decir, su reducida estabilidad al color bajo los efectos de temperaturas altas, de manera que al hilar los polímeros se precisa de una adición de estabilizadores y también entonces los hilos obtenidos presentan un tono crudo amarillento.

Mediante polimerización a temperaturas bajas y empleando catalizadores especiales se intenta evitar

esta desventaja. Así, en la patente japonesa 37.8994/1962 se describe un procedimiento para la polimerización a temperaturas bajas de acrilonitrilo y cloruro de vinilo con un sistema catalizador de peróxidos hidrosolubles y ácido dihidroximaléico, obteniéndose polímeros con un grado de blancura mejorados. La polimerización a temperaturas bajas permite, sin embargo, solo una velocidad de polimerización lenta y da unos rendimientos de volumen-tiempo reducidos, por lo que estos procedimientos son antieconómicos.

Una desventaja del procedimiento de polimerización en presencia de un sistema tampón consiste en que, mediante el sistema tampón, se aumenta la concentración de electrolito en la caldera de polimerización y de esta manera se influencia desfavorablemente la estabilidad del latex. Esta estabilidad reducida permite la polimerización solo hasta reducidos contenidos de polímeros en el latex para evitar una coagulación que conduce a unas condiciones incontrolables para el ulterior desarrollo de la polimerización, a una elaboración considerablemente dificultada y a una disminución de la calidad del producto.

Para la obtención de homopolímeros de acrilonitrilo y copolímeros como mínimo con un 85 % de acrilonitrilo se describe en la publicación alemana DAS 1224506 un procedimiento de la clase de la polimerización por precipitación con el sistema Redox persulfato/pirosulfito a un pH no superior a 3,8, en el que la proporción en peso entre activador sulfoxi y catalizador peroxi asciende como mínimo a 10:1. Mediante este procedimiento se pueden obtener polímeros con un 85% como mínimo de acrilonitrilo que poseen un grado de blancura bueno.

Condición para un resultado satisfactorio en este procedimiento de polimerización es, sin embargo, una hidrosolubilidad suficiente de los comonomeros para evitar la formación de polímeros no homogéneos, incompatibles y no hilables. Por esta razón el procedimiento no es adecuado para la obtención de copolímeros con contenidos en acrilonitrilo inferiores a un 85 % y para la obtención de copolímeros del acrilonitrilo con comonomeros que, tales como por ejemplo, el cloruro de vinilo, no tienen suficiente solubilidad en agua.

Se ha descubierto ahora que se pueden obtener copolímeros de un 25 a 60% de acrilonitrilo y un 40 a 75% de cloruro de vinilo y, en caso dado, hasta un 15 % de ulteriores compuestos copolimerizables con un grado de blancura mejorado y termoestabilidad mejorada, si la copolimerización se efectúa según el procedimiento de polimerización en emulsión con un sistema Redoz de persulfato y compuestos del ácido sulfuroso y aquí se emplea.

1.) una proporción en peso entre componente reductor y componente oxidante de como mínimo 4:1 y

2.) el pH se mantiene, mediante adición de ácido, en valores entre 2,5 y 4.

El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de copolímeros de acrilonitrilo-cloruro de vinilo, químicamente unitarios, con grado de blancura mejorado, compuestos de un 25 a 60% en peso de acrilonitrilo y un 40 a 75% en peso de cloruro de vinilo y, en caso dado, hasta un 15% en peso de ulteriores compuestos etilénicamente insaturados, copolimerizables, según el procedimiento de la polimerización en emulsión con un sistema catalizador Redoz de persulfato y compuestos del ácido

sulfuroso, caracterizado porque:

1) la proporción en peso entre el componente reductor y el componente oxidante asciende a 4:1 y

2) la polimerización se realiza a un pH entre 2,5 y 4.

Otros compuestos etilénicamente insaturados copolimerizables son, por ejemplo, cloruro de vinilideno, bromuro de vinilo, éster de vinilo, tal como acetato de vinilo ó acrilato o metacrilatos, tales como metacrilato de metilo ó acrilato de metilo. Para la obtención de fibras de difícil inflamación se ha acreditado especialmente la adición de bromuro de vinilo que, debido a su efecto sinérgico, aumenta la ininflamabilidad de las fibras e hilos de la presente invención.

Además, como compuestos copolimerizables, se pueden emplear aditivos iónicos que hayan de mejorar la entintabilidad de los hilos y de las fibras, por ejemplo, sulfonato de estireno, sulfonato alílico, sulfonato metálico, sulfonato de 2-acrilamido-2-metilpropano, sulfonato de 2-metacrilamido-2-metilpropano.

Como componente oxidante se emplean en el procedimiento de la presente invención persulfatos, especialmente persulfatos alcalinos, tales como persulfato potásico, sódico ó amónico. Como componentes reductores se emplean compuestos del ácido sulfuroso, tales como sulfitos, hidrosulfitos, piosulfitos, especialmente las sales alcalinas o dióxidos de azufre, como anhídrido del ácido sulfuroso.

Como ácido para la graduación del pH se puede emplear cualquier ácido arbitrario inorgánico y orgánico medio fuerte o fuerte, que, en presencia del sistema Redox,

sean estables. Tiene preferencia el empleo de ácidos tales como ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico ó ácido acético.

5 La polimerización se efectua en presencia de emulsionantes aniónicos, tales como, por ejemplo, alquil. sulfonatos, alquilarilsulfonatos, conteniendo los restos alquilo preferentemente 10 a 14 átomos de carbono, ésteres de ácido sulfúrico, tales como por ejemplo, laurilsulfato sódico, ésteres del ácido sulfosuccínico, tales como, por ejemplo,  
10 dioctilsulfocinato sódico.

Adicionalmente se le puede agregar al preparado de polimerización un latex de copolímero de acrilonitrilo-cloruro de vinilo para reducir el tiempo de inducción de la polimerización. Un latex de estos se describe, por ejemplo, en la publicación alemana 2 300 713.  
15

En una forma de ejecución preferente se efectua la polimerización en presencia o ausencia de iones de metal pesado, por ejemplo, iones de hierro, a temperaturas desde 10 a 50°C. Especialmente ventajosa es la realización a  
20 temperaturas entre 20 y 40°C.

El procedimiento de la presente invención suministra copolímeros de acrilonitrilo-cloruro de vinilo que, en comparación con los polímeros obtenidos por los procedimientos tradicionales, presentan un mejor grado de blancura y una  
25 mejor estabilidad térmica.

Otra ventaja del procedimiento de la presente invención consiste en que con él se pueden preparar latices con un mayor tiempo de procesabilidad y con menor tendencia a la coagulación. El procedimiento permite, por lo tanto,  
30 la preparación de latices con mayor contenido en polímero, sin

que se presente coagulación, y conduce, de esta manera, a mejores rendimientos por volumen-tiempo.

Mientras en los procedimientos tradicionales la tendencia a la coagulación conduce fácilmente a la formación de desechos, a deposiciones indeseables en las paredes y a atascos, evita el procedimiento de la presente invención el peligro de las coagulaciones indeseadas durante la polimerización y la elaboración y facilita por lo tanto la realización de la elaboración.

Estos productos obtenidos son solubles, por ejemplo, en acetona, acetonitrilo, dimetilformamida y sulfóxido dimetílico. Tienen tanto en forma sólida, como también en solución, un grado de blancura mejorado y una estabilidad térmica mejorada y también a temperatura mas alta presenta solo una reducida disociación de ácido clorhídrico. Los polímeros se pueden elaborar, tanto por hilado en húmedo como también por hilado en seco, a fibras e hilos con excelentes propiedades textiles y alta ininflamabilidad.

Para demostrar el mejorado grado de blancura y la estabilidad al color mejorada, a temperaturas mas elevadas, se realizan los siguientes ensayos:

Ensayo a): Los polvos de polímero se prensaron, en las piezas prensadas se determinaron según DIN 5033 los valores de color normalizados X, Y y Z para la clase de luz normalizada D 65/22, observador normal. De los valores de color normalizados se calcularon las separaciones de color  $A_{E_{AN}}$  según DIN 6174, calculándose contra sulfato de bario como standard

Ensayo b): Los polvos de polímero se disolvieron al 5 % en dimetilformamida. Las curvas de transmisión

de las soluciones se midieron en una cubeta de 5 mm contra dimetilformamida y de las curvas se calcularon los valores de color normalizados para la clase de luz normalizada D 65/2°, observador normal. De los valores de color normalizados se calcularon las separaciones de color  $\Delta E_{AN}$  según DIN 6174 contra el disolvente como standard.

Ensayo c): de los polvos de polímero se prepararon películas (50 hasta 100  $\mu\text{m}$  de espesor), que se trataron térmicamente durante 1 hora a 140°C. A continuación se disolvieron las películas a soluciones al 5% en dimetilformamida. La solución se comprobó como en el ensayo b).

En los ejemplos a continuación se explica con mas detalle el procedimiento de la presente invención. Las partes allí señaladas son partes en peso.

#### EJEMPLO 1

En un autoclave de polimerización se introdujeron 22.300 partes de agua desionizada, 150 partes de piro sulfito sódico, 112 partes de laurilsulfato sódico, 0,1 partes de aminiosulfato de hierro-II y 120 partes de un latex de copolímero de acrilonitrilo-cloruro de vinilo con un 6% de contenido en sólidos. El oxígeno se retira conduciendo nitrógeno por encima, se impulsan 420 partes de acrilonitrilo y 7100 partes de cloruro de vinilo y la temperatura se ajusta a 30°C. Se inicia la polimerización impulsando una solución de 10,5 partes de persulfato amónico y 50 partes de ácido sulfúrico 1-n en 650 partes de agua desionizada e inmediatamente a continuación se bombean en forma continua, por ahora, 220 partes de acrilonitrilo, así como una solución de 3,0 partes de persulfato amónico y 14,3 partes de ácido sulfúrico 1-n en 185 partes de agua desionizada. Durante la polimerización se

ajusta un pH de 3,6 - 3,8. Después de una duración de la poli-  
merización de 7 horas se alcanza un contenido en sólidos de  
un 14,5% habiéndose empleado en total 150 partes de pirosul-  
fito sódico y 31,5 partes de persulfato amónico; es decir, la  
5 proporción entre componente reductor y componente oxidante  
ascendió a 4,76 : 1. Se extrae el latex del autoclave, se le  
agrega una solución de 25 partes de sulfato de zinc y 100 par-  
tes de ácido nítrico concentrado en 2000 partes en agua desio-  
nizada y se precipita mediante calentamiento a 90°C. Después  
10 de elaborar se obtienen 3850 partes de polímero con un conte-  
nido en cloro de un 31,80%, un contenido en nitrógeno de un  
10,94% (proporción AN:VC = 42,6 : 57,4) y un valor K de 61,5  
(solución al 0,5% en dimetilformamida a 25°C) (Según Fikents-  
cher Cellulosechemie 13, 58 (1932)).

15 Con el polímero se efectuaron los ensayos  
arriba descritos para determinar la estabilidad de color con  
los siguientes resultados:

Ensayo a)  $\Delta E_{AN} = 2,2$

Ensayo b)  $\Delta E_{AN} = 2,4$

20 Ensayo c)  $\Delta E_{AN} = 21,5$

Ensayo comparativo 1:

Como comparación se preparó un polímero,  
no según la presente invención, según la publicación alemana  
2 300 713 con un pH de 4,6 y una proporción entre piro sulfito  
25 sódico y persulfato amónico de 0,70 : 1, que tenía un conte-  
nido en cloro del 31,55% y un contenido en nitrógeno del 10,99%  
(proporción AN=VC = 42,8 : 57,1) y un valor K de 68.

En este polímero dieron las comprobacio-  
nes de la estabilidad de color los siguientes resultados:

Ensayo a)  $\Delta E_{AN} = 5,5$

Ensayo b)  $\Delta E_{AN} = 7,0$

Ensayo c)  $\Delta E_{AN} = 29,8$

5 es decir, los polvos y la solución al 5% en dimetilformamida del polímero, no según la presente invención, estaban más fuertemente coloreadas. Asimismo estaba la solución al 5% del polímero comparativo, tratado térmicamente a 140°C, mas fuertemente coloreado que la solución del polímero según la presente invención del ejemplo 1.

10 EJEMPLO 2

En un autoclave de polimerización se introducen 22,300 partes de agua desionizada, 160 partes de piro-sulfito sódico, 112 partes de laurilsulfato sódico, 0,1 partes de aminiosulfato de hierro-II y 1200 partes de un latex  
15 de copolímero de acrilonitrilo-cloruro de vinilo con un contenido en sólidos de un 5%. Después de conducir nitrógeno por encima se impulsan 420 partes de acrilonitrilo y 7100 partes de cloruro de vinilo y se ajusta a una temperatura de 30°C. La polimerización se inicia mediante la impulsión de una solución de 12,7 partes de persulfato amónico y 45 partes de  
20 ácido sulfúrico 1-n en 805 partes de agua desionizada y a continuación se bombean, en forma continua, por hora, 200 partes de acrilonitrilo, así como una solución de 2,7 partes de persulfato amónico y 9,6 partes de ácido sulfúrico 1-m en 170  
25 partes de agua desionizada. Durante la polimerización se ajusta a un pH de 3,5 - 3,7. Después de 10 horas de dosificación se alcanza un contenido en sólidos de un 17%, habiéndose empleado en total 160 partes de piro-sulfito sódico y 39,7 partes de persulfato amónico; es decir, la proporción entre componente  
30 reductor y componente oxidante fue de 4,03 : 1.

Se extrae el latex del autoclave, se agrega una solución de 25 partes de sulfato de zinc y 100 partes de ácido nítrico concentrado en 300 partes de agua desionizada y se precipita por calentamiento a 90°C. Después de la elaboración se obtienen 4360 partes de polímero con un contenido en cloro de un 33,80%, un contenido en nitrógeno de un 10,29% (proporción AM:VC = 39,6 : 60,4) y un valor K de 61,0

Las mediciones de la estabilidad de color efectuadas con el polímero dieron los siguientes resultados:

Ensayo a)  $\Delta E_{AN} = 2,7$

Ensayo b)  $\Delta E_{AN} = 2,7$

Ensayo c)  $\Delta E_{AN} = 21,9$

Ensayo comparativo 2

Como comparación se preparó con polímero, no según la presente invención, según la publicación alemana DOS 2 300 713 con un valor pH de 4,6 y una proporción entre piro-sulfito sódico y persulfato amónico de 0,60 : 1, teniendo un contenido en cloro de 33,45 %, un contenido en nitrógeno de 10,08 % (AN:VC = 39,3 : 60,7) y un valor K de 66,0.

En este polímero se obtuvieron los siguientes valores de medición para la estabilidad de color:

Ensayo a)  $\Delta E_{AN} = 4,4$

Ensayo b)  $\Delta E_{AN} = 6,9$

Ensayo c)  $\Delta E_{AN} = 30,2$

es decir, los polvos y la solución al 5% en dimetilformamida del polímero, no según la presente invención, estaban mas fuertemente coloreados. Asimismo estaba la solución al 5% del polímero comparativo, tratado termicamente a 140°C, mas fuertemente coloreado que la solución del polímero según la presente invención del ejemplo 2.

EJEMPLO 3

En un autoclave de polimerización se introducen 22.300 partes de agua desionizada, 250 partes de piro-sulfito sódico, 112 partes de laurilsulfato sódico, 0,1 partes de aminiosulfato de hierro-II y 1.200 partes de un latex de copolímero de acrilonitrilo-cloruro de vinilo con un 5% de contenido en sólidos. Después de conducir nitrógeno por encima se impulsan 420 partes de acrilonitrilo y 7100 partes de cloruro de vinilo y se ajusta a una temperatura de 32°C. La polimerización se inicia mediante introducción a presión de una solución de 10,1 partes de persulfato potásico y 60 partes de ácido sulfúrico l-n en 790 partes de agua desionizada y a continuación se bombean, en forma continua, por hora, 200 partes de acrilonitrilo, así como una solución de 2,1 partes de persulfato sódico y 12,8 partes de ácido sulfúrico l-n en 170 partes de agua desionizada. Durante la polimerización se midió un pH de 3,3. Después de una duración de la polimerización de 7 horas, en la que se alcanzó un contenido en sólidos de un 13,5%, se habían empleado en total 250 partes de piro-sulfito sódico y 24,8 partes de persulfato potásico, es decir, la proporción entre componente reductor y componente oxidante ascendió a 10,1 : 1. Se elabora el latex como en el ejemplo 2 y se obtienen 3480 partes de polímero con un contenido en cloro de un 33,55%, un contenido en nitrógeno del 9,83% (AM:VC = 38,6 : 61,4 ) y un valor K de 61,5.

La medición del grado de blancura dió en

Ensayo a)  $\Delta E_{AN} = 2,2$  y en el

ensayo b)  $\Delta E_{AN} = 2,4$

EJEMPLO 4

En un autoclave de polimerización se in-

5 producen 22,300 partes de agua desionizada, 150 partes de  
pirosulfito sódico, 112 partes de laurilsulfato sódico y 1200  
partes de un latex de copolímero de acrilonitrilo-cloruro de  
vinilo con un 5% de contenido en sólidos. Después de conducir  
10 nitrógeno por encima se impulsan 420 partes de acrilonitrilo  
y 7100 partes de cloruro de vinilo y la temperatura se ajusta  
a 30°C. La polimerización se inicia mediante introducción de  
una solución de 12,7 partes de persulfato amónico y 60 partes  
de ácido sulfúrico 1-n en 790 partes de agua desionizada y a  
15 continuación se bombea en forma continua, por hora, 220 par-  
tes de acrilonitrilo, así como una solución de 2,7 partes de  
persulfato amónico y 12,8 partes de ácido sulfúrico 1-n en  
170 partes de agua desionizada. Durante la polimerización se  
mantuvo un pH de 3,2 - 3,34. Después de dosificar durante 7  
horas, en la que se alcanzó un contenido en sólidos de un  
10,5%, se habían empleado en total 150 partes de pirosulfito  
sódico y 31,6 partes de persulfato amónico, es decir, la pro-  
porción entre componente reductos y componente oxidante era  
de 4,75 : 1. El latex se elaboró como en el ejemplo 2 y se  
20 obtuvieron 2900 partes de polímero con un contenido en cloro  
de 28,20%, un contenido en nitrógeno de 12,91% (AN:VC= 49,6 :  
50,4) y un valor K de 73.

La medición del grado de blancura y de la  
estabilidad de color dieron en

25                    Ensayo a)  $\Delta E_{AN} = 1,9$

                    Ensayo b)  $\Delta E_{AN} = 1,7$

                    Ensayo c)  $\Delta E_{AN} = 19,4$

Ensayo comparativo 4

30                    Como comparación se preparó un polímero,  
no según la presente invención, según la publicación alemana

DOS 2 300 713 a un pH de 4,6 y una proporción entre piro-sulfato sódico y persulfato potásico de 0,6 : 1, que tenía un contenido en cloro de un 28,60%, un contenido en nitrógeno de 12,23% (AN:VC=48,0 : 52,0) y un valor K de 75,5.

5

En este polímero se midieron los siguientes valores para la estabilidad de color

$$\text{Ensayo a) } \Delta E_{AN} = 4,7$$

$$\text{Ensayo b) } \Delta E_{AN} = 7,9$$

$$\text{Ensayo c) } \Delta E_{AN} = 35,0$$

10

es decir, los polvos y la solución al 5% en dimetilformamida del polímero, no según la presente invención, estaban mas fuertemente coloreados. Asimismo estaba la solución al 5% del polímero comparativo tratado térmicamente a 140°C mas fuertemente coloreado que la solución del polímero según la presente invención del ejemplo 4.

15

#### EJEMPLO 5

Se repite el ejemplo 1 manteniendo constantes todos los componentes empleados, pero se utilizan solo 0,05 partes de aminiosulfato de hierro-II. Después de una curación de la polimerización de 7 horas se alcanza un contenido en sólidos de un 13,0 %. Al elaborar se obtienen 3470 partes de polímero con un contenido en cloro del 30,60%, un contenido en nitrógeno del 11,79% (AN:VC: 45,4 : 54,6) y un valor K de 64,54. Las mediciones de la estabilidad de color efectuadas en este polímero dieron los siguientes resultados:

25

$$\text{Ensayo a) } \Delta E_{AN} = 1,9$$

$$\text{Ensayo b) } \Delta E_{AN} = 2,6$$

$$\text{Ensayo c) } \Delta E_{AN} = 22,4$$

#### Ensayo comparativo 5

30

Un polímero preparado en comparación con

un pH de 4,6 y una proporción entre piro sulfito sódico y persulfato potásico de 0,53 : 1, con un contenido en cloro del 30,3% y un contenido en nitrógeno del 11,65% (AN:VC = 45,3 : 54,7) y un valor K de 72,0 dió los siguientes valores de medición para la estabilidad de color:

Ensayo a)  $\Delta E_{AN} = 4,3$

Ensayo b)  $\Delta E_{AN} = 6,9$

Ensayo c)  $\Delta E_{AN} = 29,6$

EJEMPLO 6

En un autoclave de polimerización se introducen 22.300 partes de agua desionizada, 150 partes de piro sulfito sódico, 112 partes de laurilsulfato sódico, 0,1 partes de aminiosulfato de hierro-II y 1200 partes de un latex de copolimero de acrilonitrilo-cloruro de vinilo con un contenido en sólidos de un 5%. Después de conducir nitrógeno por encima se impulsan 420 partes de acrilonitrilo y 7100 partes de cloruro de vinilo y se ajusta a una temperatura de 32°C. Se inicia la polimerización mediante impulsión de una solución de 15,1 partes de persulfato potásico y 100 partes de ácido sulfúrico 1-n en 750 partes de agua desionizada y a continuación se bombean en forma continúa, por hora, 200 partes de acrilonitrilo, así como una solución de 3,2 partes de persulfato sódico y 21,3 partes de ácido sulfúrico 1-n en 160 partes de agua desionizada. Después de una duración de la polimerización de 7 horas a un pH de 3,3, con lo que se emplearon en total 150 partes de piro sulfito sódico y 37,5 partes de persulfato sódico (proporción entre componente reductor y oxidante de 4:1) se alcanza un contenido en sólidos de un 18,0%. Se elabora en la forma usual y se obtienen 5310 partes de polímero con un contenido en cloro del 38,45% un contenido en

nitrógeno del 7,96% (AN:VC = 30,8 : 69,2) y un valor K de 59.

La medición del grado de blancura en este polímero dió en

$$\text{El ensayo a) } \Delta E_{AN} = 4,0$$

$$\text{y en el ensayo b) } \Delta E_{AN} = 3,8$$

5

EJEMPLO 7

En un autoclave de polimerización se introducen 23.500 partes de agua desionizada, 160 partes de piro-sulfito sódico, 120 partes de alquilsulfonato sódico con una longitud de cadena media de 14 átomos de carbono, 0,05 partes de amoniosulfato de hierro-II. Después de conducir nitrógeno por encima se impulsan 420 partes de acrilonitrilo y 7100 partes de cloruro de vinilo y se ajusta una temperatura de 25°C. La polimerización se inicia impulsando una solución de 10,1 partes de persulfato amónico y 50 partes de ácido sulfúrico 1-n en 650 partes de agua desionizada y a continuación se bombean en forma continua, por hora, 200 partes de acrilonitrilo, así como una solución de 2,9 partes de persulfato amónico y 14,3 partes de ácido sulfúrico 1-n en 185 partes de agua desionizada. Durante la polimerización se ajusta un pH de 3,5. Después de 6 horas de dosificación se alcanza un contenido en sólidos de un 10,0%. En total se habían empleado 160 partes de piro-sulfito sódico y 27,5 partes de persulfato amónico, es decir, la proporción entre componente reductor y oxidante ascendió a 5,82:1. Se elabora en la forma usual y se obtienen 3020 partes de polímero con un contenido en cloro del 31,15%, un contenido en nitrógeno de 11,40% (AN:VC = 43,9 : 56.1) y un valor k de 71,5.

10

15

20

25

30

La medición del grado de blancura y de la estabilidad de color dió



El ensayo a)  $\Delta E_{AN} = 2,8$

El ensayo b)  $\Delta E_{AN} = 2,8$

El ensayo c)  $\Delta E_{AN} = 24,0$

NOTA .-

5

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 alteren su principio fundamental; también se hace constar, que el invento corresponde a una solicitud de patente, presentada en Alemania, bajo el número P 24 40 269.5, de fecha de 22 de agosto de 1.974, acogiéndose 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 PREPARAR COPOLIMÉROS DE ACRILONITRILÓ-  
CLORURO DE VINILO QUÍMICAMENTE UNITARIOS; caracterizándose por lo siguiente:

10

15

20

25

1º.- Procedimiento para preparar copolí-  
meros de acrilonitrilo-cloruro de vinilo químicamente unita-  
rios, con grado de blancura mejorado, compuestos de un 25 a  
60% en peso de acrilonitrilo y de un 40 a 75% en peso de clo-  
ruro de vinilo y en caso dado un 15% de ulteriores compuestos  
etilénicamente insaturados, copolimerizables, según el proce-  
dimiento de la polimerización en emulsión, con un catalizador  
Redox de persulfato y compuesto de ácido sulfuroso, caracte-  
rizado porque a) la proporción en peso entre componente re-  
ductor y componente oxidante asciende como mínimo a 4:1 y  
2) la polimerización se efectúa a un pH entre 2,5 y 4.

2ª.- Procedimiento para preparar copolí-  
meros de acrilonitrilo-cloruro de vinilo químicamente unita-  
rios; tal y como queda sustancialmente descrito en la presen-  
te Memoria.

5

Esta Memoria consta de 21 hojas escritas  
a máquina por una sola cara.

Madrid, 21 AGO. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ

Dr. en Ciencias L. Químicas

