

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

20 SET. 1978

ES

11

NUMERO

466.152

A 1

21

FECHA DE PRESENTACION

19-1-78



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 27 02 053.7	19 de enero de 1977	República Federal Alemana

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO8F	

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS DE ACRILONITRILLO-CLORURO DE VINILO, QUIMICAMENTE UNITARIOS

71 SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk República Federal Alemana

72 INVENTOR (ES)
Joachim König Carlhans Suling

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de copolímeros de acrilonitrilo y cloruro de vinilo en emulsión acuosa.

5 Los copolímeros de acrilonitrilo y cloruro de vinilo son adecuados para la obtención de hilos y fibras. Además de las buenas propiedades fibrosas poseen las fibras de estos copolímeros, debido a su contenido en cloro, una muy buena ininflamabilidad y una alta resistencia a las llamas, lo que los hace excelentemente adecuados para su empleo como material para pelucas, pieles tejidas, ropa para niños, alfombras, material de decoración, material de cortinas y ante-cortinas y visillos, y otros.

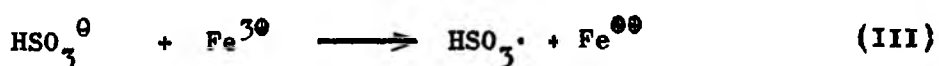
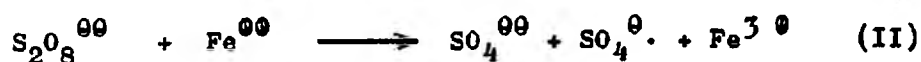
10 Ya se conoce el obtener los copolímeros de acrilonitrilo-cloruro de vinilo según el procedimiento de la polimerización en emulsión, efectuándose la polimerización generalmente en presencia de un gran exceso de cloruro de vinilo. Sólo manteniendo una proporción definida de los dos monómeros, acrilonitrilo y cloruro de vinilo, en la mezcla de monómeros a través de todo el desarrollo de la polimerización se logran copolímeros químicamente unitarios y utilizables como material fibroso. Generalmente se presenta la cantidad total del cloruro de vinilo al iniciarse la polimerización o se complementa durante la reacción. La proporción de monómeros necesaria se ajusta mediante dosificación ulterior dirigida del acrilonitrilo de polimerización más rápida.

25 En el empleo como materia prima para fibras se imponen altas exigencias a la unidad química de los polímeros. Correspondientemente se ha de ajustar la proporción de monómeros necesaria en forma muy exacta y asimismo mantenerla constante durante el desarrollo de la polimerización.

30

Para la iniciación de la copolimerización de acrilonitrilo y cloruro de vinilo en emulsión acuosa se emplean catalizadores Redox hidrosolubles, especialmente a base de compuestos solubles del azufre tetravalente y hexavalente, siendo especialmente adecuado el sistema Redox peroxodisulfato/bisulfito. Además es ventajoso trabajar a temperaturas de polimerización relativamente bajas para obtener polímeros con un peso molecular suficiente y buena calidad de color.

Como se indica en distintas publicaciones (por ejemplo, Faserforschung und Textiltechnik 14 (1963), pág. 517; Makromolekulare Chemie 128 (1969), pág. 83) exige el sistema Redox perosodisulfato/bisulfito a temperaturas alrededor de 25°C una ligera concentración de metal pesado. Se presentan aquí las siguientes reacciones:



La reacción (I) que transcurre bajo formación de radical entre el peroxodisulfato y el bisulfito se desarrolla bajo ausencia total de iones de metal pesado a 25°C con una velocidad de reacción extraordinariamente lenta, por lo que una polimerización por radicales iniciadores que resultan de esta reacción no se inicia. En presencia de concentraciones suficientes de iones de metal pesado, en la mayoría de los casos iones de hierro, transcurren las reacciones (II) y (III) también a temperaturas bajas con velocidad suficiente bajo formación de radicales iniciadores, por lo que la reacción de polimerización ofrece rendimiento industrialmente utilizables.

En algunos casos alcanzan las cantidades de iones de hierro que se introducen en el medio de reacción por los productos químicos preparados en escala industrial para producir la cantidad deseada de radicales iniciadores por transmisión de electrones del componente de reducción al componente de oxidación (reacciones II y III). En otros casos se ha de agregar la cantidad necesaria de iones de hierro dirigi-
5 damente al medio de polimerización.

Concentraciones alternantes de iones de hierro
10 originan distintas concentraciones de los radicales iniciadores disponibles y repercuten por lo tanto sobre la velocidad de polimerización. En los monómeros con parámetros de copolimerización comparablemente grandes resultan por esta razón oscilaciones en el peso molecular de los copolímeros. Con un
15 procedimiento de polimerización continuo o semi-continuo para comónmeros con reactividades de monomero muy diferentes, tal y como existen por ejemplo en la copolimerización de acrilonitrilo y cloruro de vinilo, se varían aquí las proporciones de incorporación de los monómeros, esto es que se obtienen com-
20 posiciones químicamente variadas de los copolímeros y un ensanchamiento de la distribución química. Si por ejemplo en la copolimerización continua o semicontinua de acrilonitrilo con velocidad de polimerización variada se mantiene constante la velocidad de dosificación del acrilonitrilo, se presenta en el
25 transcurso de la polimerización un desplazamiento de la composición del monómero y se obtiene un copolímero de composición química variada y mayor falta de unidad química.

Una condición previa de que se pueden alcanzar velocidades de reacción constantes en el tiempo, que en el pro-
30 cedimiento de polimerización continuo y semicontinuo permitan

un programa de dosificación constante para el acrilonitrilo, es un ajuste de una concentración constante, relativamente baja de iones de hierro durante la polimerización. En una realización industrial de la copolimerización efectuada en forma continua o semicontinua de acrilonitrilo y cloruro de vinilo producen sin embargo concentraciones alternantes de iones de hierro en el medio de reacción concentraciones alternantes de los radicales iniciadores efectivos.

En la preparación de copolímeros con proporciones en acrilonitrilo copolimerizado superior a un 80 % en peso tiene la influencia de la concentración de iones de hierro sobre la distribución de los copolímeros solo un papel subordinado. En tales casos la copolimerización no se realiza estando un comonomero en un exceso varias veces molar con respecto al acrilonitrilo en el medio de polimerización, sino se emplean concentraciones comparables de ambos monómeros o un exceso en acrilonitrilo. Si se efectúa, por ejemplo, la reacción de acrilonitrilo y cloruro de vinilo de manera que resulten copolímeros con más de un 80 % de acrilonitrilo copolimerizado, entonces se controla el desarrollo de la copolimerización por la actividad del acrilonitrilo. La concentración en iones de metal pesado influencia en efecto la velocidad de polimerización en forma significativa, pero no la proporción de incorporación de los distintos monómeros en las cadenas de polímero de las macromoléculas y con ello tampoco la uniformidad química de los copolímeros obtenidos.

Un exceso molar alto de cloruro de vinilo es sin embargo necesario cuando acrilonitrilo y cloruro de vinilo se hacen reaccionar en proporciones en peso aproximadamente iguales a copolímeros. En tales procedimientos de polimeriza-

ción la concentración de iones de hierro no solo influencia la velocidad de polimerización, es decir, el rendimiento volumen-tiempo en un reactor, sino también la composición química y la unidad química de los copolímeros.

5 Los iones de metal pesado sin embargo no actúan solo como componentes de sistemas iniciadores en la activación según Redox de la copolimerización iniciada radialmente, sino que ya tienen en reducida cantidad una influencia sobre la calidad de los productos de reacción. Por ejemplo, es conocido que los iones de hierro empeoran la calidad del pro-
10 ducto de los polímeros. En el cloruro de polivinilo aumentan los iones de hierro, también en reducidas cantidades, la disociación de hidrógeno clorado y reducen la estabilidad al color y térmica (Journal of Polymer Science 12 (1954), 543; Kunststoffe 52 (1962), 398). La influencia perjudicial de los
15 iones de hierro que están presentes durante la polimerización en el medio de reacción sobre las propiedades del producto de poliacrilonitrilo o copolímeros con más de un 80 % de acrilonitrilo es asimismo conocida y se refleja en la termoestabilidad más reducida y en un coloreamiento amarillo de las fi-
20 bras hiladas de ellos (Publicación alemana DAS 1 040 242):

Para eliminar las influencias perjudiciales de los iones de hierro sobre la calidad de los productos se han desarrollado procedimientos que realizan una polimerización en
25 presencia de fuertes formadores de complejos, tales como, por ejemplo, ácido etilendiamina-tetraacético o ácidos polifosfóricos. En presencia de estos formadores de complejos se logró por ejemplo en la polimerización de precipitación en la obtención de polímeros con más de un 80 % de acrilonitrilo una clara
30 mejora de la estabilidad al color y térmica de los políme-

ros.

Sin embargo, estos formadores de complejos influyen fuertemente la velocidad de polimerización y producen, empleados en exceso molar con respecto a los iones de hierro, hasta como supresores, reduciendo fuertemente la concentración eficaz de los iones de hierro y evitando así totalmente la polimerización. Así, en la patente US 3 843 749 se señala que el ácido etilendiamin-tetracético ya en reducidas concentraciones de 10 ppm es capaz de inhibir la polimerización de acrilonitrilo con el sistema de Redox peroxidisulfato/bisulfito. Si estos formadores de complejos se emplean, por otra parte, en defecto molar con respecto a los iones de hierro, entonces estos no pueden eliminar la influencia perjudicial del hierro, resultando de nuevo un grado de blancura más reducido y una termoestabilidad disminuida de los polímeros.

La concentración de estos formadores de complejos en la fase acuosa se ha de ajustar por lo tanto a un valor muy reducido, definido, para garantizar tanto velocidades de polimerización suficientes como también una buena termoestabilidad. Las oscilaciones en la velocidad de polimerización no se pueden, sin embargo, evitar con estos formadores de complejos cuando las concentraciones de los iones de hierro en la fase acuosa no se pueden mantener constante. Como ya se ha descrito, estas oscilaciones de la velocidad de polimerización tienen un papel secundario cuando se trata de la obtención de polímeros con más de un 80 % de acrilonitrilo o de la copolimerización de monómeros con reactividades de monómeros comparables, pudiéndose en estos casos obtener polímeros con buena calidad del producto.

Para regular la copolimerización de acrilonitri-

lo y cloruro de vinilo estos formadores de complejos no son adecuados. Las concentraciones de iones de hierro oscilantes tal y como se pueden presentar en los procedimientos de polimerización industriales no solo originan en estos casos velocidades de polimerización variables, sino que también varían la composición química y aumentan las desigualdades químicas del polímero. Las cantidades de hierro oscilantes pueden hacer con ello, también en presencia de estos formadores de complejos, que el copolímero sea inadecuado para su empleo en el sector de la fibras.

Se ha descubierto que se obtienen copolímeros de acrilonitrilo-cloruro de vinilo, que contienen un 30 hasta 60 % en peso de acrilonitrilo, 70 hasta 40 % en peso de cloruro de vinilo y, en caso dado, hasta un 15 % en peso de ulteriores monómeros, según el procedimiento de una polimerización semicontinua o continua de emulsión con velocidad de polimerización constante y con concentraciones de iones de hierro oscilantes en el medio de reacción, si la reacción de polimerización se efectúa a un pH de 2 hasta 6 en presencia de una mezcla de una sal de hierro y un formador de complejos, presentando el formador de complejo determinadas constantes de estabilidad aparente del complejo de hierro-(II) y del complejo de hierro-(III).

La invención se refiere por lo tanto a un procedimiento semicontinuo o continuo para la obtención de copolímeros de acrilonitrilo-cloruro de vinilo, químicamente unitarios, que contienen un 30 hasta 60 % en peso de acrilonitrilo, un 70 hasta 40 % en peso de cloruro de vinilo y, en caso dado, hasta un 15 % en peso de ulteriores monómeros de vinilo, en emulsión acuosa empleando catalizadores de Redox de disul-

fatos peroxo y compuestos del azufre tetravalente, solubles en agua, bajo una velocidad de polimerización constante y con concentraciones alternantes de sales de hierro en el medio de reacción, caracterizado porque la polimerización se efectúa a un pH de 2 hasta 6 en presencia de una mezcla de una sal de hierro y un formador de complejos, presentando el formador de complejos constantes de estabilidad aparentes del complejo de hierro-(II) de $K = 10^0 - 10^4$ y del complejo de hierro-(III) de $K = 10^6 - 10^{12}$.

El procedimiento de la presente invención sirve preferentemente para la obtención de copolímeros químicamente unitarios de un 30 hasta 60 % en peso de acrilonitrilo y un 70 hasta 40 % en peso de cloruro de vinilo. Adicionalmente pueden contener los copolímeros hasta un 15 % en peso de otros compuestos etilénicamente insaturados copolimerizables, teniendo preferencia un margen de un 0 hasta 6 % en peso. Adecuados como comónómeros son, por ejemplo, cloruro de vinilideno, bromuro de vinilo, estireno, vinilpiridina, éster de vinilo, tal como acetato de vinilo, éster del ácido acrílico, éster del ácido metacrílico, amida del ácido acrílico, amida del ácido metacrílico, así como los mono- y dialquil-derivados de estas amidas. Además se pueden emplear como compuestos copolimerizables los aditivos iónicos con grupos ácidos que han de mejorar la entintabilidad de los hilos y de las fibras, por ejemplo, ácido estirenosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, ácido acriloxipropilsulfónico, ácido metacriloxipropilsulfónico, así como las sales de estos ácidos sulfónicos.

El procedimiento de polimerización de la presente invención se puede realizar en forma semicontinua o conti-

nua. En el procedimiento semicontinuo se presenta la cantidad total del cloruro de vinilo al comienzo de la polimerización, el acrilonitrilo de reacción más rápida se dosifica posteriormente en forma continua según se vaya consumiendo. La polimerización se interrumpe entonces con un contenido en polímero deseado. Naturalmente se puede completar la proporción del cloruro de vinilo polimerizada en el transcurso de la polimerización para mantener la proporción de monómeros constante conforme a la composición del polímero deseada. El catalizador, el activador, el ácido, la sal de hierro, el formador de complejos, el emulsionante y en caso dado los comonomeros empleados se pueden presentar bien totalmente antes de iniciar la polimerización, más ventajosamente, sin embargo, ser dosificados posteriormente en su totalidad o en parte en el transcurso de la polimerización.

En el procedimiento continuo se ajusta en la mezcla de monómeros dosificada una proporción en peso entre acrilonitrilo y cloruro de vinilo de 0,02 hasta 0,5, que se selecciona de manera que la composición estacionaria de la mezcla de los monómeros corresponda a la composición deseada del copolímero y obteniéndose copolímeros que contienen un 30 hasta 60 % en peso de acrilonitrilo, 70 hasta 40 % en peso de cloruro de vinilo y, en caso dado, hasta un 15 % en peso de otros monómeros de vinilo.

Para la iniciación de la polimerización se emplean en el procedimiento de la presente invención sistemas Redox de compuestos del azufre tetravalentes solubles en agua y peroxodisulfatos. Preferentemente se emplean como componentes reductores las sales de los semiésteres del ácido sulfuroso, sulfitos alcalinos, disulfitos alcalinos, hidrogenosulfitos

alcalinos, sulfoxilatos de formaldéhidó ó dióxido de azufre. Como componente oxidante se emplean peroxodisulfatos solubles, tales como peroxodisulfatos alcalinos o amónicos. Los catalizadores de Redox se emplean preferentemente en una concentración total de 0,5 hasta 4,0 % en peso, referido al monómero total. La proporción molar entre componente reductos y componente oxidante asciende preferentemente a 8 : 1 hasta 100 : 1.

El procedimiento de la presente invención se efectua en emulsión acuosa en un pH de 2 a 6, preferentemente de 2,5 hasta 4,0. El valor pH deseado se puede ajustar mediante adición de un sistema de tampón o de un ácido. Como ácido se puede emplear cualquier ácido fuerte o semi-fuerte arbitrario, inorgánico u orgánico, que sean estables en presencia del sistema Redox. Tiene preferencia el empleo de ácidos tales como ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico o ácido acético

El procedimiento de la presente invención se efectua en presencia de una mezcla de una sal de hierro y de un formador de complejos para iones de hierro, presentando el formador de complejos constantes de estabilidad aparentes del complejo de hierro-(II) de $K = 10^0 - 10^4$ y del complejo de hierro-(III) de $K 10^6 - 10^{12}$. Las constantes de estabilidad aparentes de los complejos de hierro dependen como es sabido del pH y se pueden calcular de las constantes de estabilidad indicadas en la literatura (por ejemplo, J. Bjerrum, Stability Constants of Metal-ion Complexes, Parte I: Organic Ligands, The Chemical Society, Londres 1957). El cálculo de estas constantes de estabilidad aparente se describe, por ejemplo, en I.M. Kolthoff, Treatise on Analytical Chemistry, Parte I, Vol. 1, The interscience Encyclopedia New-York, 1959, pág. 562 y en

G. Schwarzenbach, Die Komplexometrische Titration, F. Enke-Verlag, Stuttgart, 1955, pág. 8.

La sal de hierro empleada puede ser cualquier sal arbitraria de hierro-(II) ó hierro-(III) que bajo las condiciones de polimerización en presencia del complejador sea soluble en el medio de polimerización, por ejemplo, sulfato de hierro-(II) o hierro-(III), cloruro de hierro-(II) ó de hierro-(III), nitrato de hierro-(II) o de hierro-(III), así como las sales dobles, tales como sulfato amónico de hierro-(II) ó de hierro-(III). Naturalmente también se pueden emplear mezclas de sales de hierro.

Las sales de hierro se emplean en una concentración total de 10^{-6} hasta $5 \cdot 10^{-4}$. Tienen preferencia concentraciones de hierro total de 10^{-5} hasta $3 \cdot 10^{-4}$ moles/l. Si se arrastra una cantidad suficiente de iones de hierro por los productos químicos empleados por partes de instalación corroídas, entonces se puede reducir la cantidad de la de hierro agregada o ser suprimida totalmente la adición de una sal de hierro.

Bajo formadores de complejos se entienden moléculas o iones que enlazan un catión de metal central por dos o varias parejas de electrones en forma coordinativa y forman así sales complejas interiores. Como formadores de complejos son adecuados los ácidos policarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos solubles en agua y los ácidos aminopolicarboxílicos que sean estables bajo las condiciones de polimerización y cuyos complejos de hierro muestran las constantes de estabilidad adecuadas y sean solubles en el medio de reacción. Ejemplos de ácidos policarboxílicos adecuados son el ácido oxálico, ácido malónico y ácido cítrico. Como ácidos

aminopolicarboxílicos son adecuados, por ejemplo, el ácido as-
paragínico, ácido glutamínico, ácido etilendiamin-N,N-diacéti-
co, ácido etilendiamin-N,N'-dipropiónico, ácido metiliminodi-
acético, ácido 2-metoxietiliminodiacético, ácido nitrilotri-
5 acético y ácido etilendiaminotetrapropiónico. Especial prefe-
rencia como formador de complejos la tiene el ácido cítrico.

Naturalmente se pueden emplear también las sales
de estos formadores de complejos. Los ácidos que son inestables
bajo las condiciones de polimerización, por ejemplo, el ácido
10 tartárico, son menos adecuados.

El formador de complejos se emplea en una con-
centración total de 10^{-5} hasta 10^{-2} moles/l. Tiene preferencia
un margen de concentración de 10^{-4} hasta 5×10^{-3} moles/l.

Para lograr un efecto de tampón es necesario em-
15 plear el formador de complejo en exceso con respecto a la sal
de hierro. La proporción molar entre la sal de hierro y el for-
mador de complejo se ajusta por lo tanto a 1:1,5 hasta 1:100.
Una proporción molar de 1:5 hasta 1:100 tiene preferencia.

Como emulsionantes para la realización del pro-
20 cedimiento de la presente invención se emplean emulsionantes
iónicos que sean eficaces en medio ácido, por ejemplo, emul-
sionantes anion-activos, tales como los derivados del ácido
sulfúrico, ácidos sulfónicos, derivados del ácido fosfórico
o ácidos fosfónicos. Muy buenos resultados se obtienen con al-
25 quil-sulfonatos con 10 hasta 18 átomos de carbono en la cadena
alquilo, alquilarilsulfonatos con 8 hasta 14 átomos de carbo-
no en la cadena alquilo, sulfatos de alcohol graso y ésteres
de ácido sulfosuccínico. Con preferencia se emplea el lauril-
sulfato sódico. Los emulsionantes se emplean en concentracio-
30 nes de 0,75 hasta 8 % en peso, referido al monómero total.

Adicionalmente a los emulsionantes iónicos se le pueden agregar al medio de polimerización emulsionantes no ionógenos. Son adecuados los poliglicoléteres que se obtienen por adición de un mayor número de moléculas de óxido etilénico u óxido propilénico a alcoholes grasos, alquifenoles, aralquifenoles, ácido graso, ácidos resínicos o amidas de ácido graso. Ejemplos son el oleilpolietilenglicoléter, el polietilenglicoléter de alcohol graso de coco, polietilenglicoléter de i-nonilfenol, oleilato de polietilenglicoléter ó abietinato de polietilenglicoléter con grados de oxetilación de unos 6 hasta 40.

Tanto en los emulsionantes iónicos como también en los no ionógenos se pueden emplear también mezclas de distintos emulsionantes. Se emplean, por ejemplo, mezclas de emulsionantes anionactivos y no ionógenos donde la concentración total de los emulsionantes asciende a un 0,75 hasta 8 % en peso, referido al monómero total. En este caso asciende la proporción en peso entre emulsionante anion-activo y no ionógeno preferentemente a 10 : 1 hasta 1,5 : 1.

En caso dado se le puede agregar el preparado de la polimerización antes de iniciar la polimerización un latex de copolímero de acrilonitrilo-cloruro de vinilo en emulsión acuosa diluida. Bajo estas condiciones se evitan tiempos latentes largos al comenzar la polimerización. Una adición de latex de estas se describe en la publicación alemana DOS 2 300 713.

Para la realización del procedimiento de polimerización de la presente invención son adecuadas temperaturas de 10 hasta 60°C. Son especialmente ventajosas unas temperaturas relativamente bajas de 20 hasta 50°C. A esta temperatura se desarrolla la descomposición del peroxodisulfato o bien la reacción del peroxodisulfato con bisulfito sin catalisis con

metal pesado demasiado lentamente para poner una cantidad suficiente de radicales iniciadores a disposición, por lo que se obtienen velocidades de polimerización solo reducidas. El procedimiento de la presente invención suministra sin embargo también a estas temperaturas velocidades de polimerización
5 suficientes.

Al emplear mezclas de sales de hierro y formadores de complejos como componentes del sistema catalizador que inicia la polimerización de los monómeros se obtienen copolí-
10 meros cuyos datos de análisis (Cl , N , $\ln \eta_{sp}/c$) en varias repeticiones de la copolimerización tienen una variación estándar considerablemente mas reducida que los datos de análisis de los copolímeros que se obtienen por repetidas ejecuciones de una copolimerización sin el empleo de los aditivos corres-
15 pondientes, esto es, en el procedimiento de la presente invención se esparcen los datos de análisis esencialmente menos alrededor de su valor medio.

El procedimiento de la presente invención es por lo tanto, como se desprende de los ejemplos a continuación, menos propenso con respecto a las perturbaciones que se deban a una concentración alternante de iones de metal pesado en el medio de polimerización.
20

El procedimiento de la presente invención suministra unos látices que tienen solo una reducida tendencia a la formación de coagulados. El procedimiento permite por lo tanto la obtención de látices con un contenido en polímero hasta aproximadamente un 25 % en peso sin que se presenten coagula-
25 ciones. Con ello se evitan las indeseadas sedimentaciones en las paredes y atascos en las tuberías que dificultan una elaboración.
30

Los látices se pueden precipitar en la forma usual, por ejemplo, con acetona o soluciones acuosas de electrolitos, tales como cloruro sódico, sulfato de sodio, cloruro de calcio, sulfato de magnesio, sulfato de zinc, sulfato de aluminio.

Los polímeros obtenidos después de la elaboración son solubles, por ejemplo, en acetona, acetonitrilo, dimetilformamida, dimetilacetamida y sulfóxido dimetílico. También cuando durante la polimerización estaban presentes altas concentraciones de iones de hierro, que generalmente empeoran el grado de blancura y la termoestabilidad de los polímeros, tienen los productos obtenidos según el procedimiento de la presente invención tanto en forma sólida como también en solución un buen grado de blancura y una buena termoestabilidad y presen an, también a temperaturas mas altas, solo una reducida disociación de hidrógeno clorado.

El grado de blancura y la estabilidad de color de los polímeros descritos en los ejemplos se determinaron en las siguientes comprobaciones:

Ensayo a): Los polvos de polímero se prensaron, en las probetas prensadas se determinaron según DIN 5033 los valores de color normalizados X, Y, Z para clase de luz normalizada D 65/2°-observador normal. De los valores de color normalizados se calcularon las separaciones de color ΔE_{AN} según DIN 6174, tomándose sulfato de bario como standard.

Ensayo b): Los polvos de polímero se disolvieron al 5 % en dimetilformamida (DMF). Las curvas de transmisión de las soluciones se midieron en una cubeta de 5 mm contra dimetilformamida y de las curvas se cal-

cularon los valores de color normalizado para clase de luz normalizada D 65/2°-observador normal. De los valores de color normalizados se calcularon las separaciones de color ΔE_{AN} según DIN 6174, contra el disolvente como standard.

Los polímeros presentan viscosidades de disolución en η_r/C y valores K en el nivel deseado y que garantizan un buen comportamiento durante el hilado. Las soluciones de los polímeros muestran un buen comportamiento de viscosidad, es decir, la viscosidad de sus soluciones se varia, también al reposar largamente, asimismo a temperatura mas elevada, solo nuy reducidamente. Los polímeros se pueden elaborar mediante procedimientos conocidos de hilado en húmedo y en seco a hilos y fibras con buenas propiedades textiles, buena tonalidad en bruto y difícil inflamabilidad.

En los ejemplos a continuación se explica el procedimiento con mas detalle. Las partes allí mencionadas son partes en peso.

Las viscosidades de solución en η_r/C de los polímeros se determinaron a 25°C en solución al 0,5 % de dimetilformamida. Los valores K se calcularon según Fikentscher, Cellulosechemie 13 (1932), pág. 58.

Ejemplo 1 (Ensayo comparativo)

En un autoclave de polimerización se introducen 21 000 partes de agua desionizada, 150 partes de hidrosulfato sódico, 200 partes de laurilsulfato sódico, 0,052 partes de sulfato amónico de hierro-(III) (0,133 moles), 70 partes de ácido sulfúrico 1-n y 1200 partes de un latex de copolímero de acrilonitrilo-cloruro de vinilo con un 7 % de contenido en sódico.

lidos. Se retira el oxígeno conduciendo nitrógeno a través,
 se impulsan 420 partes de acrilonitrilo y 7100 partes de clo-
 ruro de vinilo y se ajusta a una temperatura de 30°C. La poli-
 merización se inicia introduciendo a presión una solución de
 5 10,5 partes de peroxodisulfato amónico en 650 partes de agua
 desionizada. Inmediatamente a continuación se bombean iguala-
 damente en el transcurso de 7 horas 1400 partes de acriloni-
 trilo así como una solución de 21,0 partes de peroxodisulfato
 amónico y 100 partes de ácido sulfúrico 1-n en 1300 partes de
 10 agua desionizada, alcanzándose después de 7 horas un contenido
 en sólidos de un 14,0 % en peso. El pH durante la polimeriza-
 ción era de 3,5. Se sigue agitando durante 10 minutos, el clo-
 ruro de vinilo en exceso se separa por destilación y el latex
 obtenido se extrae del autoclave. Después de agregar una solu-
 15 ción de 100 partes de sulfato de aluminio y 50 partes de ácido
 sulfúrico 1-n en 3000 partes de agua desionizada se precipita
 el polímero introduciendo vapor de agua y calentando a 95°C.
 Después de la elaboración se obtienen 3500 partes de polímero
 con un contenido en cloro del 32,5 % en peso, un contenido en
 20 nitrógeno de un 10,5 % en peso (proporción en peso AN : VC =
 40,9 : 59,1) y con $\ln \eta_{sp}/C = 0,89$ (valor K 67). Las comproba-
 ciones del grado de blancura dieron los siguientes resultados:
 Polvo: $\Delta E_{AN} = 1,6$
 5 % en DMF: $\Delta E_{AN} = 2,2$.

25 Ejemplos 2 - 12 (Ensayos comparativos)

El ejemplo 1 se repite once veces bajo condicio-
 nes totalmente idénticas. Se obtienen los resultados y datos
 de análisis mencionados en la Tabla 1. Si se exigen, por ejem-
 plo, para determinados terrenos de aplicación tandas de políme

ros con un contenido en cloro de 31,5 hasta 33,5 % en peso entonces son utilizables 7 polimeros y 5 polimeros son inser-
vibles.

T A B L A 1

5	Ejemplo	pH	Contenido en sólidos (% en peso)	Cl (% en peso)	N (% en peso)	$\ln \eta_r/C$	Valor K
	1	3,5	14,0	32,6	10,5	0,89	67
	2	3,5	13,0	31,7	11,3	1,00	71,3
10	3	3,3	15,5	34,2	10,1	0,86	65,5
	4	3,7	13,2	31,8	10,65	0,98	70,8
	5	3,6	14,0	31,5	11,05	0,97	70
	6	3,9	12,5	31,35	11,25	0,97	70
	7	3,6	14,8	33,45	10,35	0,83	64,5
15	8	3,5	14,0	32,0	10,95	0,87	66
	9	3,8	12,8	31,35	11,4	0,92	68
	10	3,4	15,2	34,5	9,9	0,83	64,5
	11	3,7	13,8	31,8	10,8	0,91	67,5
	12	3,3	14,5	33,9	10,25	0,86	65,5
20	Valor medio	13,94	32,51	10,71	0,907	67,5	
	Desviación standard	0,95	1,18	0,50	0,060		

Una evaluación estadística de los ensayos 1 has-
ta 12 da los siguientes valores medios y desviaciones standard:

25	Contenido en sólidos	$13,94 \pm 0,95$ % en peso
	Contenido en cloro	$32,51 \pm 1,18$ % en peso
	Contenido en nitrógeno	$10,71 \pm 0,50$ % en peso
	$\ln \eta_r/C$	$0,907 \pm 0,060$

Ejemplo 13

30 En un autoclave de polimerización se introducen
21 000 partes de agua desionizada, 150 partes de disulfito

sódico, 200 partes de laurilsulfato sódico, 0,52 partes de sulfato amónico de hierro-(II) (1,33 mmoles), 5,25 partes de ácido cítrico (25 mmoles), 70 partes de ácido sulfúrico l-n y 1200 partes de un latex de copolímero de acrilonitrilo-cloruro de vinilo con un 7 % de contenido en sólidos. Se retira el oxígeno conduciendo nitrógeno a través, se impulsan 420 partes de acrilonitrilo y 7100 partes de cloruro de vinilo y se ajusta una temperatura de 30°C. La polimerización se inicia impulsando una solución de 10,5 partes de peroxodisulfato amónico en 650 partes de agua desionizada. Inmediatamente a continuación se bombean igualmente en el transcurso de 7 horas 1400 partes de acrilonitrilo así como una solución de 21,0 partes de peroxodisulfato amónico, 100 partes de ácido sulfúrico l-n y 4,2 partes de ácido cítrico (20 mmoles) en 1300 partes de agua desionizada, alcanzándose después de 7 horas un contenido en sólidos del latex de un 14,5 % en peso. El pH durante la polimerización era de 3,4. Se sigue agitando durante 10 minutos, el cloruro de vinilo en exceso se separa por destilación y el latex obtenido se extrae del autoclave. Después de agregar una solución de 100 partes de sulfato de aluminio y 50 partes de ácido sulfúrico l-n en 3000 partes de agua desionizada se precipita el polímero por introducción de vapor de agua y calentamiento a 95°C. Después de la elaboración se obtienen 3600 partes de polímero con un contenido en cloro de un 32,8 % en peso, un contenido en nitrógeno de un 10,35 % en peso (proporción en peso AN : VC = 40,4 : 59,6) y con $\ln \eta_{sp}/C = 0,88$ (valor K 66,5).

Las comprobaciones del grado de blancura y de la estabilidad del color dieron los siguientes resultados:

30 Polvo: $\Delta E_{AN} = 1,2 / 5$ % en DMF: $\Delta E_{AN} = 1,6$.

Ejemplos 14 hasta 24

El ejemplo 13 se repite once veces bajo condiciones idénticas. Se obtienen los resultados y datos de análisis señalados en la tabla 2, que muestran la buena reproducibilidad de los preparados de polimerización preparados con la mezcla de sal de hierro y formador de complejo. Si se exige, por ejemplo, para determinados terrenos de aplicación tandas de polímero con un contenido en cloro de un 31,5 hasta 33,5 % en peso entonces en este caso se pueden aprovechar todos los polímeros obtenidos con el procedimiento de la presente invención.

Una evaluación estadística de los ejemplos 13 hasta 24 da los siguientes valores medios y desviaciones standard:

15	Contenido en sólidos:	14,06	\pm 0,66 % en peso
	Contenido en cloro:	32,55	\pm 0,39 % en peso
	Contenido en nitrógeno:	10,74	\pm 0,32 % en peso
	$\ln \eta_{sp}/C$	0,887	\pm 0,026

Con valores medios, que son comparables con los valores medios de los ejemplos 1 y 2 presentan los datos de análisis una desviación standard considerablemente más reducida y con ello una mejor reproducibilidad y menor propensión a perturbaciones en el procedimiento de polimerización de la presente invención.

T A B L A 2

Ejemplo	pH	Contenido en sólidos (% en peso)	(% en Cl peso)	(% en N peso)	$\ln \eta_r/C$	Valor K
13	3,4	14,5	32,8	10,35	0,88	66,5
14	3,7	13,5	32,6	10,9	0,89	67
15	3,4	13,2	32,1	10,55	0,87	66
16	3,4	14,5	33,0	10,85	0,85	65
17	3,4	14,5	32,8	10,75	0,92	68
18	3,4	14,0	32,25	10,65	0,90	67,3
19	3,5	13,0	32,1	11,0	0,94	69
20	3,3	14,0	32,45	10,25	0,86	65,5
21	3,8	13,5	32,3	11,15	0,91	67,5
22	3,7	15,0	33,1	11,25	0,87	66
23	3,3	14,0	33,05	10,35	0,87	66
24	3,4	15,0	32,05	10,8	0,89	67
Valor medio		14,06	32,55	10,74	0,887	66,7
Desviación standard		0,66	0,39	0,32	0,026	

Ejemplo 25

En un autoclave de polimerización se introducen 20 500 partes de agua desionizada, 150 partes de disulfito sódico, 200 partes de laurilsulfato sódico, 0,52 partes de sulfato amónico de hierro-(II) (1,33 mmoles), 5,25 partes de ácido cítrico (25 mmoles), 80 partes de ácido sulfúrico 1-n y 25 1200 partes de un latex de copolímero de acrilonitrilo-cloruro de vinilo con un contenido en sólidos de un 6 %. El oxígeno se retira conduciendo nitrógeno a través, se impulsan 420 partes de acrilonitrilo y 7100 partes de cloruro de vinilo y se ajusta una temperatura de 30°C. La polimerización se inicia impulsando una solución de 10,5 partes de peroxodisulfato amónico en 700 partes de agua desionizada. Inmediatamente a continuación se bombean igualmente en el transcurso de 15 horas 30 3000 partes de acrilonitrilo así como una solución de 45 per-

tes deperoxodisulfato amónico y 220 partes de ácido sulfúrico l-n en 2780 partes de agua desionizada, alcanzandose después de 15 horas un contenido en sólidos de un 25,5 % en peso. El pH durante la polimerización era de 3,6. Se sigue agitando durante 10 minutos, el cloruro de vinilo en exceso se separa por destilación y el latex obtenido se extrae del autoclave. Después de agregar una solución de 150 partes de sulfato de aluminio y 75 partes de ácido sulfúrico l-n en 6000 partes de agua desionizada se precipita el polímero por introducción de vapor de agua y calentamiento a 95°C. Después de filtrar, lavar y secar se obtienen 7500 partes de polímero con un contenido en cloro de un 10,64 % en peso y con $\ln \eta_r/C = 0,88$ (valor K 66,5).

Las comprobaciones del grado de blancura y de la estabilidad de color, dieron los siguientes resultados:

Polvo: $\Delta E_{AN} = 1,3$ / 5 % en DMF: $\Delta E_{AN} = 1,4$.

Ejemplo 26

Se repite el ejemplo 13 agregandose sin embargo 1,05 partes de ácido cítrico en lo presentado y 1,05 partes de ácido cítrico en la solución dosificada. El pH era de 3,8. Después de 7 horas se obtiene un latex con un contenido en sólidos de un 16 % en peso y después de la elaboración se obtienen 4050 partes de polímero con un contenido en cloro de un 36,1 % en peso, un contenido en nitrógeno de un 9,65 % en peso (proporción en peso AN : VC = 36,1 : 63,9) y con $\ln \eta_r/C = 0,74$ (valor K 60,5).

Ejemplo 27

Se repite el ejemplo 13, agregándose a lo presen

tado sin embargo 0,26 partes de sulfato amónico de hierro-(II) (0,665 moles). El pH era de 3,5. Después de 7 horas se obtiene un latex con un contenido en sólidos del 14 % en peso y después de la elaboración se obtienen 3440 partes de polímero con un contenido en cloro del 31,3 % en peso, un contenido en nitrógeno de 11,5 % en peso (proporción en peso AN : VC = 44,1 : 55,9) y con $\ln \eta_{sp}/C = 0,93$ (valor K 68,5).

Ejemplos 28 hasta 30

Para mostrar la eficacia del tampón de hierro se repite el ejemplo 13 con las cantidades de sulfato amónico de hierro-(II) indicadas en la Tabla 3 (valores pH 3,4 - 3,5). Los resultados, que asimismo se mencionan en la Tabla 3 indican que la mezcla de sal de hierro y formador de complejo son capaces de recoger la mayor cantidad de hierro, no pudiendo producirse por estos ninguna variación considerable de los datos de análisis.

Ejemplos 31 hasta 33 (Ejemplos comparativos)

Se repite el ejemplo 13 con las cantidades de sulfato amónico de hierro-(II) indicadas en la Tabla 3, no empleándose sin embargo ningún ácido cítrico. (valores pH 3,6 - 3,8). Como muestran los resultados en la tabla 3 produce aquí la cantidad de hierro incrementada un fuerte desplazamiento de los datos de análisis elevándose el contenido en sólidos y el contenido en cloro, pero reduciendo grandemente el contenido en nitrógeno y el valor K. Si tales cantidades de hierro se pueden introducir sin control en un procedimiento no según la presente invención, entonces es imposible una polimerización con resultados reproducibles.

TABLA 3

Ejemplo	pH	Sulfato amónico de hierro(III)	Acido cítrico (partes)			Sólidos (% en peso)	Cl (% en peso)	N (% en peso)	ln _r /C	Valor K
			Total	ya pre-sentes	agregadas					
28	3,5	0,63	9,45	5,25	4,2	14,5	33,25	10,55	0,86	65,5
29	3,4	0,78	"	"	"	14,5	33,1	10,65	0,84	64,5
30	3,4	1,04	"	"	"	14,8	33,3	10,6	0,84	64,5
31	3,6	0,26	-	-	-	15,5	34,15	10,1	0,80	63
32	3,8	0,52	-	-	-	16,5	36,1	9,65	0,76	61
33	3,6	1,04	-	-	-	20,0	39,7	7,75	0,63	55

Ejemplo 34

En un autoclave de polimerización se introducen 20.500 partes de agua desionizada, 150 partes de disulfito sódico, 200 partes de laurilsulfato sódico, 0,52 partes de sulfato amónico de hierro-(II) (1,33 mmoles), 5,25 partes de ácido cítrico (25 mmoles), 70 partes de ácido sulfúrico l-n y 1200 partes de un latex de copolímero de acrilonitrilo-cloruro de vinilo con un 6 % de contenido en sólidos. Después de conducir nitrógeno a través se impulsan 420 partes de acrilonitrilo y 7100 partes de cloruro de vinilo y se ajusta una temperatura de 40°C. La polimerización se inicia impulsando una solución de 10,4 partes de peroxosulfato amónico en 700 partes de agua desionizada. A continuación se bombean igualmente por hora a 40°C los siguientes componentes:

Solución 1: disulfito sódico	39 partes
laurilsulfato sódico	52 partes
sulfato amónico de hierro-(II) (0,345 mmoles)	0,135 partes
Agua desionizada	2820 partes
Solución 2: peroxodisulfato amónico	5,45 partes
ácido sulfúrico l-n	38 partes
Acido cítrico (11,2 mmoles)	2,35 partes
agua desionizada	2820 partes

Solución 3: acrilonitrilo 550 partes

Solución 4: cloruro de vinilo 2000 partes

El pH era 3,3.

La altura de llenado del autoclave se mantuvo en 33 litros. Por hora se extrajeron 8327 partes de latex (inclusive cloruro de vinilo sin reaccionar) y se destensó bajo separación por destilación del cloruro de vinilo en exceso. Después de ajustar un estado de serivicio estacionario presentan las muestras de latex extraidas en cada caso y los polímeros precipitados los siguientes datos de análisis:

Tiempo de procesado(h)	Sólidos (% en peso)	Cl (% en peso)	N (% en peso)	Valor K
15	14,5	29,75	11,65	77
17	14,5	30,05	11,1	77
19	15,0	29,95	11,85	77,5
21	15,0	30,2	11,35	77
23	15,0	30,05	11,97	76,5
25	14,5	29,7	12,3	75,5
27	14,5	29,8	12,1	75,5
31	14,2	29,6	12,2	75,5
35	14,3	29,5	11,7	75,5
39	14,8	29,2	12,0	77,5
43	15,0	29,1	12,2	77
47	15,0	29,05	12,2	78

Para la elaboración se recoge el latex obtenido y destensado en cada vez 8 horas, se mezcla con 250 partes de sulfato de aluminio y 125 partes de ácido sulfúrico l-n y para su precipitación se trata durante 15 minutos a 95°C con vapor de agua. El polímero precipitado se separa por succión, se lava y se seca. Por hora se obtienen en promedio 870 partes de polímero.

Ejemplo 35

El ejemplo 34 se continua después de un tiempo de polimerización de 49 horas (pH 3,3) con una dosificación modificada de acrilonitrilo de 500 partes de acrilonitrilo por hora bajo mantenimiento de la dosificación de los demás componentes. Después de unas 10 horas se ha ajustado un nuevo estado de servicio estacionario. Se apreciaron los siguientes datos de análisis:

	Tiempo de procesado (h)	Sólidos (% en peso)	Cl (% en peso)	N (% en peso)	Valor K
	59	14,5	32,5	10,95	74
	61	15,0	32,3	10,65	74,5
	63	14,8	32,35	10,85	74
	65	14,5	32,4	10,2	74
15	67	14,5	32,5	10,4	74
	69	14,0	32,3	10,45	75
	71	14,0	32,1	11,0	75,5
	73	14,0	32,15	10,75	75
	75	14,0	31,95	10,9	75
20	77	14,2	32,15	10,7	74

La elaboración se efectua como en el ejemplo 34. Por hora se obtienen en promedio 860 partes de polímero.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la forma 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.

Reivindicaciones

- 5 1.- Procedimiento para la obtención de copolímeros de acrilonitrilo-cloruro de vinilo, químicamente unitarios, que contienen un 30 hasta 60 % en peso de acrilonitrilo, un 70 hasta 40.% en peso de cloruro de vinilo y, en caso dado, hasta un 15 % en peso de
10 ulteriores monomeros de vinilo, semicontinuo o continuo, en emulsión acuosa empleando catalizadores de Redox de disulfatos peroxo y compuestos del azufre tetravalente, solubles en agua, bajo una velocidad de polimerización constante y con concentraciones alternantes de sales de hierro en el medio de reacción, caracterizado porque la polimerización se efectua a un pH de 2 hasta 6 en presencia de una mezcla de una sal de hierro y un formador de complejos, presentando el formador de complejos constantes de estabilidad aparentes del complejo de hierro (II) de $K = 10^0 - 10^4$ y del complejo de hierro (III) de $K = 10^6 - 10^{12}$.
- 15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización se efectua en un pH de 2,5 hasta 4,0.
- 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como formador de complejos se emplea un ácido policarboxílico o ácido aminopolicarboxílico.
- 20 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque como formador de complejo se emplea ácido cítrico.
- 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 3 y 4, caracterizado porque el formador de complejo se emplea en una concentración total de 10^{-5} hasta 10^{-2} moles/litro.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el formador de complejo se emplea en una concentración total de 10^{-4} hasta 5×10^{-3} moles/litro.

5 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 6 caracterizado porque el medio de polimerización contiene la sal del hierro en una concentración de hierro total de 10^{-6} hasta 5×10^{-4} moles/litro.

10 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el medio de polimerización contiene la sal del hierro en una concentración de hierro total de 10^{-5} hasta 3×10^{-4} moles/litro.

9.- Procedimiento para la obtención de copolímeros de acrilonitrilo-cloruro de vinilo, químicamente unitarios, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15 Esta Memoria consta de 28 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

10 FEB. 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GÓMEZ AGUIRRE Y CAJALDO

En fecho: J. Quares Diaz

