



8 MAR. 1948

PATENTE DE INVENCION

SC.948 a)

202371

202371

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para el tratamiento de materias polimeras"

=====

SOLICITANTE: SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES RHONE POULENC,
residentes en nº 21, Rue Jean Goujon, Paris,
Francia.

=====

La presente invencion se refiere a un procedimiento para el tratamiento de materias artificiales polímeras y más especialmente a un procedimiento para facilitar el teñido del poliacrilonitrilo y de sus copolímeros.

- 5. Ya se sabe que ciertas materias artificiales que contienen grupos nitrilos, de los que el poliacrilonitrilo es un ejemplo típico, pueden transformarse en hilos, películas, etc., presentando excelentes propiedades mecánicas, pero que tienen poca o ninguna afinidad para los colorantes ácidos,
- 10. tales como los que se utilizan para el teñido de la lana.

202371

- 2 -

8 MAR



La presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de dichas materias artificiales polimeras, que las confiere afinidad para los tintes ácidos y las hace aptas para teñirse bajo su acción.

15. Según la presente invención, el poliacrilonitrilo y sus copolímeros se mezclan en solución con cantidades substanciales de bases azoadas orgánicas en presencia de substancias minerales de naturaleza ácida, tales como las que se definen a continuación. Por "cantidades substanciales" quiere darse a entender, cantidades superiores a las que pueden existir en estado de impurezas en las materias polimeras. Las materias polimeras tratadas de este modo, tienen afinidad para los tintes ácidos. Según los reactivos particulares utilizados, se obtienen resultados diferentes en cuanto a la afinidad tintórea conferida a los polimeros tratados, pero es fácil de determinar para un polimero dado, la base que conviene mejor y el ácido que, con dicha base, da los mejores resultados.

20. La invención se aplica a los polimeros o copolímeros sintéticos que contienen grupos nitrilos. Por ejemplo, pueden citarse el poliacrilonitrilo y los copolímeros del acrilonitrilo con la acrilamida, con los ésteres acrílicos, etc...

25. Las bases orgánicas azoadas que se utilizan según la presente invención, son las mono-aminas, o di-aminas alifáticas primarias, secundarias o terciarias que poseen en su molécula por lo menos 10 átomos de carbono. Entre ellas pueden citarse como ejemplos: la estearilamina, la cetilamina, la oleilamina, la diheptilamina, la dietilo-n.octilamina, la dietilolaurilamina, la bis-dietilo-tetradecanodiamina, la dibutiloetilenodiamina, etc.

202371

8 MAR



- Por "substancias minerales de naturaleza ácida" utilizables según la invención y que en la descripción siguiente se designarán simplemente bajo el nombre de "ácidos", debe sobrentenderse no tan solo los ácidos en el sentido habitual de la palabra, sino tambien las substancias que encierran un átomo capaz de aceptar un doblete electrónico, es decir, ácidos según Lewis (cf. G.N. LEWIS, *Valence and the structure of atoms and molecules*, Rheinhold, New-York, 1923, p.141 y siguientes). Así, pues, pueden ser convenientes por ejemplo, el cloruro de cinc, los ácidos sulfúrico, clorhídrico, bromhídrico, perclórico, bórico, fosfórico, el trifluoruro de boro y los complejos que forma con los ésteres o la mezcla de varios de dichos ácidos.
- 45.
- 50.

- La base azoada y el ácido pueden utilizarse en proporciones equimoleculares, por ejemplo en forma de sal, pero tambien se pueden emplear proporciones diferentes. Se puede utilizar por ejemplo, una sal de base azoada al mismo tiempo que un ácido o una base azoada que pueden o no ser diferentes de los constituyentes de la sal utilizada.
- 55.

- El tratamiento de la substancia artificial polímera se efectúa sobre el polímero en solución en un disolvente del ácido y de la base, o de la sal de los que son los constituyentes, por ejemplo, en la dimetiloformamida.
- 60.

- Es suficiente poner la mezcla que comprende el ácido, la base, el disolvente y el polímero, a una temperatura suficiente para dar lugar a su disolución completa y darla una fluidez conveniente para el uso a que se la destina. Una temperatura comprendida entre 60 y 150° es, por lo general, satisfactoria.
- 65.

- El peso del ácido y de la base puede variar en
- 70.



límites muy amplios. Por lo general, es conveniente que esté comprendido entre el 1,5 y 7% del peso total de la mezcla.

En cada caso particular, se pueden determinar fácilmente las condiciones óptimas, es decir, la cantidad de ácido con

75. relación a la base, la elección de los reactivos y la temperatura, controlando la afinidad tintórea de los productos obtenidos, lo cual puede hacerse con toda facilidad, por ejemplo,

del modo siguiente: se evaporan unas muestras de la solución y se trata el sólido en baño acético-sulfúrico en ebullición

80. durante una hora con un tinte ácido tal como el Cyanol F.F.G.; se lava en agua hirviendo hasta que el agua de lavado quede incolora y se observa la intensidad del tinte del producto.

Los ejemplos siguientes, dados a título de ejemplo indicativo, ilustran un modo de ejecución del invento, en el

85. que se tratan, según dicha invención, las soluciones de polimeros, dando dichas soluciones por evaporación, artículos sólidos que fijan los tintes ácidos en las condiciones indicadas anteriormente. Según las condiciones en que se realice

la evaporación de la solución, el artículo sólido puede obtenerse en forma de hilos, películas, etc.

90.

EJEMPLO 1.

A 59 partes de una solución al 15,5% de nitrilo poliacrílico en la dimetiloformamida, se añade 1 parte de estearilamina y 1,5 parte de una solución acuosa de ácido bromhídrico (40% B₂). Dicha solución se hace homogénea poniéndola a 70-80° y se forman películas de ella.

95.

EJEMPLO 2.

A 59 partes de una solución al 15,5% de nitrilo poliacrílico en la dimetiloformamida, se añade 1 parte de estaerilamina y 1,1 parte de ácido perclórico en solución

100.

2023718 MAR.



- 5 -

acuosa (54° Bé.) . Se calienta la mezcla durante 15 minutos a 140° y se la hila directamente.

EJEMPLO 3.

105. A 59 partes de una solución al 15,5% de nitrilo poliacrílico en dimetiloformamida, se añade 1 parte de distearilamina y 3 partes de eterato de fluoruro de boro. La mezcla puede hacerse homogénea tratándola como en el ejemplo 1 o en el ejemplo 2, según que se desée formar de ella películas o hilos.

110. EJEMPLO 4.

A 59 partes de una solución al 15,5% de nitrilo poliacrílico en dimetiloformamida, se añade 0,5 parte de distearilamina y 0,5 parte de ácido bórico y se trata la mezcla como en el ejemplo precedente.

115. EJEMPLO 5.

A 59 partes de una solución al 15,5% de nitrilo poliacrílico en dimetiloformamida, se añade 1 parte de cetilamina y 3 partes de eterato de fluoruro de boro, y se trata la mezcla como se ha explicado anteriormente.

120. EJEMPLO 6.

A 59 partes de una solución al 15,5% de nitrilo poliacrílico en dimetiloformamida, se añade 1 parte de estearilamina y 3 partes de eterato de fluoruro de boro y se trata la mezcla como se ha indicado anteriormente.

125. EJEMPLO 7.

130. A 59 partes de una solución al 15,5% en la dimetiloformamida de un copolímero poliacrilonitrilo-acrilamida, conteniendo una parte de acrilamida por 9 partes de poliacrilonitrilo se añade 1 parte de estearilamina y 2,5 partes de eterato de fluoruro de boro y se trata la mezcla como



anteriormente.

EJEMPLO 8.

135. A 59 partes de una solución al 15,5% en dimetiloformamida de un copolímero poliacrilonitrilo-acrilamida, conteniendo 1 parte de acrilamida por 9 partes de poliacrilonitrilo, se añade una parte de estearilamina y 1,1 parte de ácido perclórico y se trata la mezcla como se ha expuesto anteriormente.

EJEMPLO 9.

140. A 60 partes de una solución al 16,7% en dimetiloformamida de poliacrilonitrilo, se añade 0,5 parte de perclorato de estearilamina y 0,5 parte de ClO_4H a 60%. Se procede del mismo modo que se ha indicado anteriormente.

EJEMPLO 10.

145. A 59 partes de una solución al 15,5% de poliacrilonitrilo en dimetiloformamida, se añade 1 parte de oleilamina y 2,5 partes de estearato de fluoruro bórico. Se trata la mezcla según se ha indicado anteriormente.

EJEMPLO 11.

150. A 60 partes de una solución al 16,7% en dimetiloformamida de poliacrilonitrilo, se añade 0,5 parte de fluoroborato de estearilamina y 1 parte de estearato de fluoruro bórico. Se trata la mezcla como se ha indicado anteriormente.

EJEMPLO 12.

155. A 60 partes de una solución al 16,7% en dimetiloformamida de poliacrilonitrilo, se añade 1 parte de dietiln.octilamina y 3 partes de solución de ácido bromhídrico (40% Bé.). Se trata la mezcla como se ha indicado anteriormente.

160. EJEMPLO 13.

A 60 partes de una solución al 16,7% en dimetiloformamida de poliacrilonitrilo, se añade 1 parte de diheptilamina y 3 partes de solución de ácido perclórico a 60%. Se procede como anteriormente.

165. EJEMPLO 14.

A 60 partes de una solución al 16,7% en dimetiloformamida de poliacrilonitrilo, se añade 1 parte de bis-dietilo-tetradecanodiamina y 3 partes de solución de ácido bromhídrico (40% Bé.). Se trata como anteriormente.

170.

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 alteren su principio fundamental. También se

175.

hace constar que dicho invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fecha 12 de marzo de 1951, bajo el n.º 5.948/51, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por veinte años en España: "Procedimiento para el tratamiento de materias polimeras"; caracterizándose por lo siguiente:

180.

185. 1º.- Procedimiento para el tratamiento de materias polimeras, caracterizándose porque se mezcla el poliacrilonitrilo o sus copolímeros, en solución con cantidades substanciales de mono o diaminas alifáticas primarias, secundarias o terciarias, que poseen en su molécula por lo menos diez átomos de carbono, en presencia

202371

- 8 -

8 MAR.



190. de substancias minerales de naturaleza ácida.

195. 2º.= Procedimiento para el tratamiento de materias polimeras, caracterizándose porque el tratamiento de la substancia artificial polimera se efectúa sobre el polimero en solución en un disolvente del ácido y de la base, o de la sal que constituyen, por ejemplo en la dimetiloformamida, siendo suficiente llevar la mezcla que comprende el ácido, la base, el disolvente y el polimero, a una temperatura capaz de dar lugar a la disolución completa y a una fluidez conveniente para el uso a que se destine, estando dicha temperatura, con preferencia, comprendida entre los 60 y 150º C.

200. 3º.= Procedimiento para el tratamiento de materias polimeras; según queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 8 de Marzo de 1952.

SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES RHÔNE-POULENC.
P.R. de GOMEZ ACEBO y NOBES