

204224

PATENTE DE INVENCION

SC.971



204224

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la obtención de compuestos a base de
"poliacrilonitrilo aptos para fijar los colorantes ácidos".

=====

SOLICITANTES: SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES RHÔNE POULENC,
residentes en 21 Rue Jean Goujon, PARIS, Francia.

=====

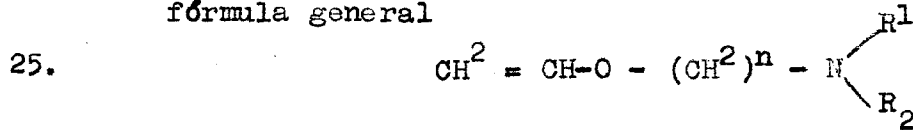
Ya se sabe que ciertos procedimientos de hilatura que se ejecutan cuando se trata de polímeros a base de acrilonitrilo, necesitan emplear polímeros que dan en frío en la dimetiloformamida, suspensiones fluidas de fácil transmisión.

5. Ahora bien, ciertos copolímeros a base de acrilonitrilo y de óxido vinílico y aminoalcoflico, ya propuestos, para preparar compuestos que tengan una buena afinidad tintórea para los colorantes ácidos, y que no encierran más que algunos % de óxido aminado, dan en frío, en la dimetiloformamida, suspensiones viscosas de difícil transmisión.
- 10.



Se ha descubierto ahora que si se copolimeriza en solución acuosa concentrada una mezcla de acrilonitrilo y de un óxido vinílico y aminoalcoólico en la que el óxido aminado representa un peso comprendido entre 20 y 95% del peso total de los dos monómeros, se obtiene un copolímero de elevada proporción en óxido aminado capaz de disolverse en frío en la dimetiloformamida. Dicha solución mezclada con proporciones variables de poli(acrilonitrilo) generan suspensiones fluidas en frío, de fácil transmisión, muy convenientes para las técnicas de hilatura, y que dan lugar a productos susceptibles de fijar los colorantes ácidos.

Por óxido vinílico y aminoalcoólico deberá entenderse en cuanto se describe a continuación, los compuestos de la fórmula general



en los que n es un número entero inferior a 6 y R₁ y R₂ representan hidrógeno o radicales hidrocarbonados alifáticos saturados o no saturados, idénticos o diferentes, o pueden constituir con el átomo de nitrógeno un núcleo heterocíclico.

Entre dichos productos se pueden utilizar convenientemente éteres vinílicos del dietiloaminoetanol, del dimetilaminoetanol o del hidroxietilo-N-pirrolidina.

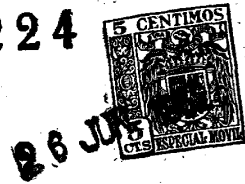
La copolimerización se efectúa en solución acuosa. El agua puede emplearse pura o adicionada de diferentes agentes destinados a facilitar la puesta en solución.

Siendo el copolímero insoluble en agua, se separa generalmente de por sí del medio, a medida que se va formando.

La copolimerización puede hacerse en medio ácido

204224

- 3 -



o neutro.

La copolimerización del nitrilo acrílico con los óxidos vinílicos aminados pueden efectuarse en presencia de catalizadores diversos, tales como por ejemplo, persulfato alcalino, agua oxigenada, peróxido de estearilo, peróxido de benzoilo, y los diversos hidróperóxidos, los sistemas redox y otros generadores de radicales libres, etc., en cantidad que varía según la naturaleza del catalizador y la velocidad de polimerización deseada. Se puede introducir una parte del catalizador para provocar el encorbamiento de la reacción, introduciéndose el resto solo en el curso de la polimerización.

La temperatura a que puede efectuarse la copolimerización varía según la composición de la mezcla, la cantidad de catalizador y la naturaleza de este último. Una temperatura comprendida entre la temperatura ordinaria y 60° es por lo general muy conveniente.

La duración de la copolimerización varía según la naturaleza del catalizador. Se puede disminuir la duración de la reacción, utilizando ^{fuertes} concentraciones de catalizadores.

La cantidad de agua en que haya de efectuarse la copolimerización debe ser tal que la relación agua/monómeros esté comprendida entre 1 y 2 y de preferencia próxima a 1,5. Se ha comprobado, en efecto, que, copolimerizando en solución acuosa concentrada, se obtenían fácilmente copolímeros elevados en grupos aminados.

Es suficiente preparar en pequeñas cantidades dichos copolímeros de elevados grupos aminados y mezclarlos con la cantidad deseada de poliacrilonitrilo puro para

204224

- 4 -



75. poner la mezcla al título deseado en grupos aminados. Se vé que se puede así, a partir de cantidades reducidas de copolímeros, obtener por simple dilución con cantidades variables de poliacrilonitrilo, mezclas de constitución y, por consiguiente, de propiedades tan variadas, como se desée, a partir de las cuales se pueden fabricar películas, hilos, masas plásticas, etc., susceptibles de teñirse como la lana por los colorantes ácidos.

80. Los ejemplos siguientes se dán a título indicativo pero en modo alguno limitativo, sobrentendiéndose que las partes están tomadas en peso.

EJEMPLO 1.

Se prepara del modo siguiente, un copolímero de acrilonitrilo y de óxido vinílico y dimetiloaminoetilico:

85. Se diluyen 100 partes de nitrilo acrílico en 250 partes de agua en presencia de 100 partes de óxido vinílico y dimetilaminoetilico y 80 partes de ácido acético glacial, siendo el valor pH de la solución de 5,4. A la solución límpida así obtenida y calentada a 30°, se añaden sucesivamente 50 partes de una solución acuosa de persulfato potásico a 8% y 25 partes de solución acuosa de bisulfito sódico a 8%. Se inicia una reacción exotérmica y se mantiene la solución durante 4 horas a 40° agitando al principio.

90. Después se añaden 2.000 partes de agua y 20 partes de ácido acético y se agita durante 15 minutos; después se vierte la solución en 2.000 partes de una solución acuosa de carbonato potásico a 100 g. por litro, siempre con agitación.

95. Después de lavado con agua y secado del precipitado se obtienen 162 partes de copolímero.

100. Se disuelven 20 kg. de dicho copolímero en 500 kg.



de dimetiloformamida y se añaden 80 kg. de poliacrilonitrilo; se hila según un procedimiento conocido la suspensión así preparada. Se obtiene un hilo que posee la misma afinidad tintórea para los colorantes ácidos que un hilo obtenido a partir de un copolímero de nitrilo acrílico y de óxido vinílico y dimetilaminoetílico que encierra 10% de óxido aminado.

105.

EJEMPLO 2.

Se disuelven 200 partes de nitrilo acrílico en 500 partes de agua en presencia de 200 partes de óxido vinílico y β -pirrolidinoetílico y 130 partes de ácido acético glacial. El valor pH de la solución es de 5.1. A la solución límpida así obtenida y llevada a 30° se añaden sucesivamente 100 partes de una solución acuosa de persulfato potásico a 8% y 50 partes de solución acuosa de bisulfito sódico a 8%. Se produce una reacción exotérmica y se mantiene la solución durante una hora y media a 40° agitando al principio. Después se añaden 1.000 partes de agua y se agita durante 15 minutos, después se vierte la solución en 2.000 partes de una solución acuosa de carbonato potásico a 125 g. por litro, siempre con agitación. Después de lavado con agua y secado del precipitado, se obtienen 335 partes de copolímero.

110.

115.

120.

Un compuesto constituido por 20 partes del referido copolímero y 80 partes del poliacrilonitrilo disuelto en la dimetiloformamida e hilado según un procedimiento conocido, da un hilo que tiene la misma afinidad tintórea que el del ejemplo 1.

125.

N O T A

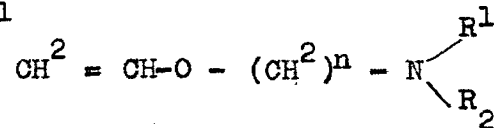
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse

130.



- constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. Tambien se hace constar que el invento corresponde a una patente francesa presentada en 28 de junio de 1951, nº 612.573, 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 20 años en España: "Procedimiento para la obtención de compuestos a base de poliacrilonitrilo aptos para fijar los colorantes ácidos"; caracterizándose por lo siguiente:

- 135.
140. 1ª.= Procedimiento para la obtención de compuestos a base de poliacrilonitrilo aptos para fijar los colorantes ácidos, caracterizándose porque se obtienen copolímeros de nitrilo acrílico con los óxidos vinílico y aminoalcofílico de la fórmula general



150. en la que n es un número entero inferior a 6 y R₁ y R₂ que pueden ser idénticos o diferentes representan hidrógeno o radicales hidrocarbonados alifáticos saturados o no saturados, o pueden constituir con el átomo de ázoe un núcleo heterocíclico, conteniendo dichos copolímeros por lo menos 20% en peso de uno de los éteres aminados antedichos.

155. 2ª.= Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizándose porque se copolimerizan en solución acuosa concentrada, nitrilo acrílico y un óxido vinílico y aminoalcofílico definido en la reivindicación 1ª, representando el éter aminado, por lo menos un 20% en peso de la mezcla.

160. 3ª.= Procedimiento para la obtención de compuestos

204224

- 7 -



26 JUN 52

a base de poliacrilonitrilo aptos para fijar los colorantes ácidos; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 de junio de 1952.

SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES RHONE POULENC.

P.P. de J. GOMEZ ACEBO y MODET

A large, stylized signature or scribble in black ink, overlapping the typed name "P.P. de J. GOMEZ ACEBO y MODET".