

257.421

17 MAY 1960

P.- 19.557

257421



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

formulada el 18 de Abril de 1960, con el núm. 257.421.

e n

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de STOCKHOLMS SUPERFOSFAT FABRIKS AKTIEBOLAG, entidad sueca, establecida en Cardellgatan 1, Estocolmo, Suecia, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE COPOLIMEROS"

5 La presente invención se refiere a un nuevo copolímero del acrilonitrilo y de un compuesto no saturado que contiene un radical ácido sulfónico ligado a una configuración amídica; la invención se refiere igualmente a las fibras y filamentos obtenidos a partir de estos copolímeros.

10 Se sabe que las fibras acrílicas presentan diversos inconvenientes específicos tales como la falta de blancura pura, falta de estabilidad dimensional (debido a la contracción) y una receptividad insuficiente a la tinción. Para evitar esta última, se han utilizado copolímeros de di-

257421



ferentes caracteres, básicos o ácidos, pero tales copolíme-
ros tienen en la mayoría de los casos una blancura menor y
una estabilidad dimensional peor que la presentada por las
fibras de homopolímeros de acrilonitrilo. Los copolímeros-
5 considerados contienen la mayoría de las veces comonomeros
tales como el metil-acrilato, el metil-metacrilato, la --
acrilamida, el acetato de vinilo y el estireno.

Entre los copolímeros de carácter específico se pue-
den citar los que contienen un agente de enlace cruzado, -
10 que han sido el objeto de la solicitud de patente sueca --
del 21 de Octubre de 1955 para: "Procedimiento de produc-
ción de objetos en forma, sus aplicaciones y productos así
obtenidos" a nombre de la solicitante.

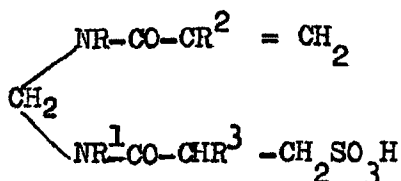
La presente invención se refiere a copolímeros del -
15 acrilonitrilo y a las fibras obtenidas a partir de ellos,-
que presentan una estabilidad dimensional aumentada así co
mo una blancura mejorada y una estabilidad térmica mejor -
que corresponde a una más débil decoloración bajo la acción
del calor. Los copolímeros y otras fibras obtenidos tienen
20 menor tendencia a tomar la carga electrostática y a absor-
ber las grasas y el polvo. Por último, los citados copolí-
meros y fibras presentan una receptividad fuertemente ---
aumentada al colorante básico.

La composición polímera de acuerdo con la presente -
25 invención está constituida por un copolímero que contiene-
por lo menos 85 % de acrilonitrilo y de un alcohilo sulfo-
nato copolimerizable que contiene por lo menos un radical-
acrilamida y por lo menos un radical sulfo-propionamida --
unidos entre ellos por, al menos, un puente metilénico o -
30 uno de sus derivados o una sal hidrosoluble de este sulfo-

257421



nato. Este sulfonato puede representarse por la fórmula:



5

en la cual R y R₁ representan un átomo de hidrógeno o R R₁ representan el resto dimetilamina de un núcleo hexahidro-
triazina, R₂ y R₃ representan un átomo de hidrógeno o un
radical alcohilo inferior tal como un grupo metilo. A título
10 de ejemplo de los sulfonatos de este tipo, se pueden citar: la N-acriloil-N'-sulfopropionil-metilenodiamina, la hexahidro-1,3-diacriloil-5-sulfopropionil-s-triazina, la hexahidro-1-acriloil-3,5-disulfopropionil-s-triazina y la hexahidro-1-acriloil-3-sulfopropionil-5-aminopropionil-s-
15 triazina.

Otros compuestos que responden a la fórmula general-anterior, son compuestos correspondientes a base de ácido-metacrílico o que tienen un radical con un átomo de hidrógeno activo en lugar de un radical amina, por ejemplo, un
20 grupo hidroxilo o un radical éteralcohilo.

Entre los sulfonatos arriba indicados, el hexahidro-1,3-diacriloil-5-sulfopropionilo-s-triazina lleva dos dobles enlaces y actúa pues, como un agente de enlace cruzado. Para obtener un copolímero soluble en los disolventes-usuales de polímeros, a saber, la dimetilformamida, la dimetil-acetamida, el dimetilsulfóxido, el carbonato de etileno y el carbonato de propileno - el contenido en este sulfonato en la polimerización debe ser bastante pequeño, -
25 por ejemplo, de 0,05 a 0,3 % en peso de acrilonitrilo, con posibilidad de un porcentaje molar que se eleve hasta 0,1.
30

257421



Los copolímeros que contienen el sulfonato citado, presentan una blancura mejorada así como, una mejor estabilidad térmica, pero no tienen más que una débil receptividad tintorial si no existen otros comonómeros en el copolímero.

5 Los compuestos N-acriloil-N'-sulfopropionil-metileno
-diamina y hexahidro-1-acriloil-3,5-disulfopropionil-s-
-triazina, pueden ser utilizados en mayores proporciones en
el copolímero, por ejemplo, hasta un 15 % en peso, de mane-
ra que se obtenga una receptividad tintorial, una blancura
10 y una estabilidad térmica notablemente aumentadas. Cuando-
se utiliza solamente de 0,5 a 3 % en peso de los disulfona-
tos en el copolímero, se obtiene una blancura, una estabi-
lidad térmica y dimensional completamente suficientes, pe-
ro una cantidad mayor de estos sulfonatos, de preferencia-
15 de 2 a 6 % en peso, debe utilizarse para asegurar una exce-
lente receptividad tintorial. Cuando se utiliza el hexahi-
dro-1-acriloil-3,5-disulfopropionil-s-triazina, en cantida-
des superiores al 3 % en peso, la receptividad tintorial -
aumenta rápidamente porque el polímero se vuelve menos ---
20 cristalino y por ello más fácilmente penetrable para los -
tintes.

Se puede igualmente utilizar, obteniéndose una exce-
lente aptitud para la tinción, una mayor cantidad -de 2 a-
6 % en peso - de hexahidro-1-acriloil-3-sulfopropionil-5--
25 aminopropionil-s-triazina. Por otra parte la blancura y la
estabilidad térmica no son mejoradas en la misma propor-
ción que con los sulfonatos arriba mencionados.

El copolímero objeto de la presente invención, puede
igualmente contener al menos un comonómero para mejorar la
30 penetración del colorante, por ejemplo, el metilacrilato,-

257421



5 el metilmetacrilato, la acrilamida, el ácido acrílico, el acetato de vinilo, el cloruro de vinilo, el cloruro de vinilideno y el estireno. La cantidad de este comonomero -- puede ser del 3 a 15 % en peso del acrilonitrilo. Se ha comprobado que la presencia de este comonomero en el copolímero, tiene por efecto aumentar considerablemente la recepti-
vidad tintorial propia de los radicales sulfonatos.

10 Como tipo específico de copolímeros de acuerdo con -- la invención, se pueden citar los copolímeros con débiles-
enlaces transversales, solubles ya en el disolvente del po-
límero utilizado para la preparación de la solución de hi-
lado. La cantidad de productos que aseguran el enlace ---
transversal necesario para suministrar un copolímero total-
mente soluble es de 0,001 a 0,1 del porcentaje molar. Este
15 índice de enlace transversal corresponde a la formación de un punto de enlace transversal o de ramificación para 2 a-
12 cadenas lineales moleculares, es decir, la formación de moléculas polímeras conteniendo de 4 a 6 cadenas lineales-
reunidas radialmente una a la otra en el punto de ramifica-
ción, o de enlace transversal. Se puede igualmente desig-
20 nar los polímero de este tipo bajo el nombre de moléculas-
multicadenas. Como agentes aseguradores del enlace trans-
versal con el efecto indicado arriba, se pueden citar, la-
hexahidro-1,3-diacrililoil-5-sulfopropionil-s-triazina, N, -
25 N'-metilen-bis-acrilamida o el hexahidro-1,3,5-triacrililoil-
-s-triazina.

Otros agentes de enlace transversal pueden ser utili-
zados. Este copolímero específico y las fibras obtenidas -
a partir de él presentan, particularmente, una estabilidad
30 térmica mejorada a altas temperaturas y una estabilidad di-



257421

mensional mejor.

Los copolímeros de acuerdo con la invención se obtienen por polimerización en emulsión o en suspensión acuosa en presencia de un emulsificante, tal como el lauril sulfato sódico, y de un peróxido catalizador como el peróxido de benzoilo, de un catalizador azoico como el azo-bis-isobutironitrilo o de un sistema redox catalizador como el persulfato amónico y el bisulfito sódico, y por calentamiento a una temperatura comprendida entre 40° y 60° C. hasta que esté terminada la transformación. La polimerización puede efectuarse por tandas o en continuo.

Los alcoholos sulfonatos indicados más arriba se preparan por adición en los dobles enlaces de la N,N'-metileno-bis-acrilamida o de la hexahidro-1,3,5-triacriloil-s-triazina, respectivamente de la cantidad requerida de bisulfito sódico o de una amida como la dietilamida o la gusnidina. Cuando debe estar presente en el copolímero un radical alcohol-éter, se agrega un alcohol a un doble enlace. Cuando los sulfonatos se utilizan para preparar el copolímero objeto de la invención, no es necesario aislar los compuestos que provienen de la solución acuosa obtenida, pero se pueden introducir estas soluciones directamente en el sistema de polimerización.

Cuando se utiliza el alcohol sulfonato anfótero, hexahidro-1-acriloil-3-sulfopropionil-5-aminopropionil-s-triazina, el efecto de repulsión ejercido por un poli-acrilonitrilo sobre un monómero que contiene grupos ácidos, está disminuído, y se obtiene una copolimerización más completa.

Se pueden transformar los nuevos copolímeros de acuer



257421

5 do con la invención, en fibras sintéticas, acudiendo a los procedimientos de hilado húmedo o seco. Después de estirar las fibras para desarrollar la orientación necesaria en -- las mismas y el valor de la resistencia a la tracción, des-
pués de la contracción térmica de las fibras para mejorar-
su estabilidad a temperaturas elevadas, se obtienen fibras de buenas cualidades generales de utilización.

10 Los copolímeros con enlaces transversales débiles de finidos anteriormente presentan, a causa de los enlaces -- transversales, una aptitud mejor para la hilatura en los - hidrocarburos parafínicos o ricos en parafinas, tales como el queroseno. El procedimiento de hilatura que utiliza mez-
clas de hidrocarburos líquidos como coagulante ha sido ob-
jeto de la patente americana 1.074.721 del 26 de Diciembre
15 de 1952. Las fibras con enlaces transversales débiles así-hiladas, presentan una estabilidad térmica muy mejorada, - una sensibilidad menor a mancharse por la grasa, una apti- tud muy aumentada a la tinción con colorantes básicos con-
relación a las fibras que contienen únicamente acrilonitri-
20 lo y metilacrilato. Estos efectos favorables son debidos a la presencia de los radicales sulfonatos en el copolímero.

A continuación se indicará un ejemplo de composición de un copolímero destinado a preparar fibras textiles:

25 91 % de acrilonitrilo,
5,8 % de metilacrilato y
3,2 % de hexahidro-1-acriloil-3,5-disulfopropionil-
s-triazina,

30 unido transversalmente por 0,02 % molar de hexahidro-1,3,5 -triacriloil-s-triazina. Una fibra hilada a partir de este copolímero, a partir de una solución al 19 % en la dimetil



957421

formamida, con queroseno como coagulante, y a 135° C., tiene las características siguientes:

- 5
- espesor ("Grex") 1,11 x denier 4,82
 - módulo g/grex 0,47
 - límite de estirado g/grex 0,84
 - alargamiento % al límite de estirado 1,64
 - resistencia a la tracción g/grex 2,70
 - alargamiento de ruptura % 30,47.

10 La receptividad tintorial para el azul "sevron" de la firma du Pont de Nemours es de alrededor de 18 %. Una fibra hecha a partir de un copolímero correspondiente que no contenga hexahidro-1-acriloil-3,5-disulfopropionil-s-triazina, no tenía más que 4 % de receptividad tintorial.

15 Un ejemplo de una composición de un copolímero destinado a usos industriales generales, tal como fieltro, fabricación de papel, telas filtrantes, y aislamientos térmicos, puede ser el siguiente:

- 20
- 96 % de acrilonitrilo y
 - 4 % de hexahidro 1-acriloil-3,5-disulfopropionil-s-triazina unidos transversalmente con 0,02 % molar de hexahidro 1,3,5-triacriloil-s-triazina.

25 Una fibra preparada en las mismas condiciones anteriores, a partir de este polímero, presentaba las siguientes propiedades:

- 30
- Espesor "grex" 1,11 x denier 4,80
 - módulo g/grex 0,53
 - límite de estirado g/grex 0,85
 - Alargamiento % al límite de estirado 1,48
 - Resistencia a la tracción g/grex 3,02

257421



Alargamiento de ruptura % 27,15.

A continuación se encontrará un cierto número de ejemplos de puesta en práctica de la presente invención.

Ejemplo 1

5 En un matraz de tres bocas, con termómetro y agitador, se han puesto 20 gr. (0,08 moles) de hexahidro-1,3,5-triaciloil-s-triazina y 500 cc. de agua. Bajo agitación, se ha elevado la temperatura a 73° C. Después de disolver la totalidad de la triazina, se han añadido 7,5 gr. (0,04-mol) de metabisulfito sódico. Después de unos 15 minutos, se ha completado la adición, lo cual se ha comprobado por valoración con yodo (determinación del bisulfito) y por permanganato (determinación del número de dobles enlaces por molécula). La solución, ligeramente lechosa, se ha enfriado a la temperatura ambiente y se ha filtrado. Se han diluido a 100 cc., con agua, 7,5 cc. de dicha solución. En un autoclave de 2,5 litros provisto de un agitador y un regulador de temperatura, se han introducido 1500 cc. de agua, 1,5 gr. de laurilsulfato sódico, 3 gr. de metabisulfito sódico y 2 gr. de persulfato amónico. A la vez que se agitaba, se ha llevado la temperatura a 50° C., agregándose 90 cc. de acrilonitrilo; después de 3 a 5 minutos se han agregado 20 cc. suplementarios de acrilonitrilo con 25 cc. de la solución anterior de los productos de adición. Después de unos 30 minutos, se han agregado 80 cc. de acrilonitrilo y 25 cc. de la solución citada hasta alcanzar un total de 350 cc. de acrilonitrilo y 100 cc. de la solución citada. A los 45 minutos después de la última carga, se ha llevado la temperatura a 20° C., se ha filtrado el polímero, se ha lavado y secado a 90-95° C. durante 12 horas. El

257421



rendimiento ha sido del 90 %.

5 Una fibra preparada a partir de una solución al 20 % en dimetilformamida con un hidrocarburo rico en parafina - como coagulante, ha presentado una estabilidad térmica muy aumentada, que se ha determinado por calentamiento de muestras en aire a 160° C. Las muestras no han acusado más que una débil coloración después de 5 horas de tratamiento por el calor.

Ejemplo 2

10 Se ha repetido el procedimiento del Ejemplo 1, con - la diferencia de que se ha utilizado una mezcla de 335 cc. de acrilonitrilo y de 15 cc. de metilacrilato, en lugar -- del acrilonitrilo solo. El rendimiento ha sido del 90 %.

15 Las fibras fabricadas a partir de este polímero han- mostrado una mejor estabilidad térmica, determinada como se ha indicado en el ejemplo 1. Las muestras han presentado - una ligera decoloración después de 3 horas de tratamiento- al calor. La retención de colorante azul "sevron" ha sido- del 7 % y el aspecto del color ha mejorado.

20 Ejemplo 3

25 En un autoclave de 2,5 litros conteniendo agitador y regular de temperatura, se han cargado 8 gr. de hexahidro- 1,3,5-triacriloil-triazina y 200 cc. de agua. La temperatu- ra se ha elevado, agitando, hasta alrededor de 73° C. Des- pués de disolución de la totalidad de la triazina, se han- agregado 3 gr. de metabisulfito sódico. Se ha dejado des-- cender la temperatura hasta 50° C., aproximadamente. Cuan- do la adición ha sido completa (lo que se ha comprobado co- mo en el Ejemplo 1), se ha diluído la mezcla con 1500 cc.- de agua y se han añadido 1,5 gr. de lauril sulfato sódico,

30



257421

3 gr. de metabisulfito sódico y 2 gr. de persulfato amónico. La temperatura se ha mantenido a 50° C. Como se ha indicado en el Ejemplo 1, se han cargado 350 cc. de acrilonitrilo y 0,14 gr. de hexahidro-1,3,5-triacriloil-s-triazina disueltos en el acrilonitrilo, después se ha polimerizado como en el Ejemplo 1. El rendimiento se ha elevado al 88 %. La cantidad de triazina en el copolímero era de 84 % (determinada por análisis infrarrojo de la carga total).

Fibras hiladas a partir de este copolímero presentan una estabilidad térmica apropiada en las condiciones indicadas en el Ejemplo 1, no habiendo presentado las muestras más que una ligera decoloración después de 5 horas de tratamiento térmico. La fibra presentaba igualmente una estabilidad dimensional mejor. Esta última propiedad se ha determinado por tratamiento repetidos, consistentes en una hora en agua hirviendo y una hora de secado a 105° C. sin tensión, y por determinación del acortamiento longitudinal después de cada tratamiento. Al cabo de 5 tratamientos de este tipo, las muestras no han presentado contracción mensurable. La aptitud al ensuciamiento por las grasas ha disminuído y la retención de colorante "sevron" azul se ha elevado al 8 %. La estabilidad a la hidrólisis se ha determinado tratando las muestras en agua hirviendo a diferente pH, en una solución acuosa tamponada de valores de pH respectivamente iguales a 4, 7 y 10, midiendo la retención de azul "sevron" que no había sido modificada después de un tratamiento de 6 días.

Ejemplo 4

En un autoclave de 2 $\frac{1}{2}$ litros, conteniendo agitador y regulador de temperatura, se han cargado 6,4 gr. de hexa

257421



5 hidro-1,3,5-triacriloil-s-triazina y 160 cc. de agua. Se ha llevado, agitando, a la temperatura de 73° C. Después de disolverse la totalidad de la triazina, se han agregado 5 gr. de metabisulfito sódico y se ha dejado descender la temperatura a 50° C. Cuando se ha terminado la adición, se ha diluido la mezcla con 1500 cc. de agua, agregándose 1,5 gr. de laurilsulfato sódico, 2,6 gr. de metabisulfito sódico y 2 gr. de persulfato amónico. La temperatura se ha mantenido a 50° C. Se ha cargado, como se indicó en el ejemplo 1, una mezcla de 18 cc. de metilacrilato y de 332 cc. de acrilonitrilo y 0,14 gr. de hexahidro-1,3,5-triacriloil-s-triazina disuelta; después se ha polimerizado como en el Ejemplo 1. El rendimiento se ha elevado al 92 %.

15 Fibras hiladas a partir de este polímero han presentado una estabilidad térmica mejor, determinada como en el Ejemplo 1. Después de 3 horas de tratamiento térmico las muestras han acusado solamente una débil decoloración y la estabilidad dimensional era tan buena como la de la fibra del Ejemplo 3. La aptitud al ensuciamiento por la grasa -- había disminuido y la retención de colorante azul "sevron" era del 20 %.

Ejemplo 5

25 En un autoclave de 2,5 litros con agitador y regulador de temperatura, se han cargado 125 cc. de la solución del producto de adición citada en el Ejemplo 1, llevándose la temperatura a 30° C. Se han disuelto 2,5 gr. de nitrato de guanidina en 2,5 cc. de agua, agregándose a esta solución 0,8 gr. de hidróxido sódico disueltos en 1 cc. de agua. Se ha introducido en el autoclave la solución de guanidina y se ha dejado reposar la mezcla durante una noche.

30



257421

Se ha neutralizado con ácido clorhídrico hasta $\text{pH} = 3$. Se ha diluido la mezcla con 1500 cc. de agua. Se han agregado 1,5 gr. de lauril sulfato sódico, 6 gr. de bisulfito sódico y 3 gr. de persulfato amónico, y después se ha elevado la temperatura hasta 50°C . Lo mismo que se indicó en el Ejemplo 1, se ha cargado una mezcla de 15 cc. de metilacrilato, de 335 cc. de acrilonitrilo que contienen en disolución 0,14 gr. de hexahidro-1,3,5-triacriloil-s-triazina, polimerizándose como en el Ejemplo 1. El rendimiento se ha elevado al 80 %. Las fibras hiladas a partir de este polímero tenían una retención del 18 % para el colorante azul "sevron".

Ejemplo 6

En un autoclave de 2,5 litros con agitador y regulador de temperatura, se han introducido 12,4 gr. de N,N'-metilen-bis-acrilamida y 100 cc. de agua. Se ha llevado la temperatura, agitando, hasta 70°C ., aproximadamente. Después de disolverse la totalidad de la N,N'-metilenacrilamida, se han agregado 7,9 gr. de metabisulfito sódico, dejándose descender la temperatura hasta 50°C . Cuando la reacción de adición se ha completado, se ha diluido la mezcla con 1500 cc. de agua, agregándose 1,5 gr. de laurilsulfato sódico, 2 gr. de metabisulfito sódico y 2 gr. de persulfato amónico. Se ha mantenido la temperatura en 50°C . Como en el Ejemplo 1, se ha cargado una mezcla de 15 cc. de metilacrilato y de 335 cc. de acrilonitrilo conteniendo en disolución 0,14 gr. de hexahidro-1,3,5-triacriloil-s-triazina, polimerizándose después como se indicó en el Ejemplo 1. Se ha obtenido un rendimiento del 93 %.

Las fibras hiladas a partir de este polímero han pre

257421



5 sentado una estabilidad térmica mejorada, determinada como se indicó en el ejemplo 1. Las muestras no han presentado más que una débil decoloración después de 3 horas de tratamiento por el calor. La aptitud al ensuciamiento por las materias grasas estaba disminuída y la retención del colorante azul "sevron" se ha elevado a 13 %.

10 La presente invención permite obtener una receptividad tintorial mejorada para distintos colorantes. Por otra parte, la invención suministra copolímeros de una blancura, una estabilidad dimensional y una estabilidad térmica extraordinariamente notables. Los productos obtenidos de acuerdo con la invención, pueden ser fácilmente hilados por vía húmeda o por vía seca, para diferentes aplicaciones.

15

N O T A

20 Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

25 1.- Mejoras introducidas en la fabricación de copolímeros, caracterizadas porque los mismos comprenden esencialmente el producto de la polimerización de una mezcla de acrilonitrilo y de un sulfonato no saturado que contiene, por lo menos, un radical acrilamida y, por lo menos, un radical sulfopropionamida unidos entre sí por un puente metilénico, por lo menos, elevándose la cantidad de dicho sulfonato hasta aproximadamente 15 % en peso de la mezcla.

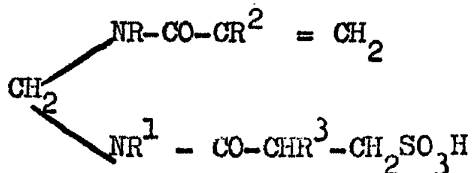
30

257421



2.- Mejoras según se reivindican en el punto 1, caracterizadas porque el sulfonato es:

5



10

3.- Mejoras según se reivindican en los puntos anteriores, caracterizadas porque la mezcla polimerizada contiene el acrilonitrilo, el sulfonato citado y, por lo menos, un metacrilato, un metilmetacrilato, una acrilamida, un ácido acrílico, un acetato de vinilo, un cloruro de vinilo, un cloruro de vinilideno o un estireno;

15

4.- Mejoras según se reivindican en los puntos anteriores, caracterizadas porque el enlace transversal está asegurado con un índice de 0,001 a 0,1 % molar;

20

5.- Mejoras según se reivindican en los puntos anteriores, caracterizadas porque el producto que asegura el enlace transversal es uno de los siguientes: N,N'-metileno-bis-acrilamida, hexahidro-1,3,5-triacriloil-s-triazina y hexahidro-1,3-diacriloil-5-sulfopropionil-s-triazina.

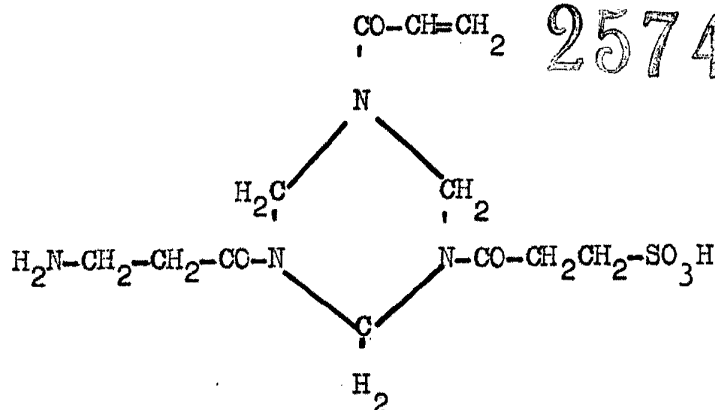
6.- Mejoras según se reivindican en los puntos anteriores, caracterizadas porque los copolímeros adoptan sus diversas formas, así como la de filamentos.

25

7.- Mejoras según se reivindican en los puntos anteriores, caracterizadas porque el compuesto tiene la fórmula:



257421



5

8.- Mejoras introducidas en la fabricación de copolímeros.

10

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

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

Madrid,

11 MAY. 1960

Alfonso de Elzaburo
Escriba

G.D.S.