



271602

## MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por UN METODO PARA PRODUCIR

UN PRODUCTO CONFIGURADO QUE PUEDE TERNISE FACILMENTE ME-

DIANTE TINTES DISPERSOS"

a favor de

CELANESE CORPORATION OF AMERICA

domiciliado en 180 Madison Avenue, New York, N.Y., EE.UU.

Prioridad: De la solicitud de Patente estadounidense  
Nº 67.157, de 4 de Noviembre, 1960

Inventor: Floyd D. Stewart.

271602



Esta invención se relaciona con perfeccionadas soluciones de copolímeros sintéticos hidrofóbicos y su conversión en filamentos, fibras, películas y otros artículos configurados, para fines generales y fácilmente coloreables.

5 Es bien sabido que el cianuro de polivinilideno y varios copolímeros del cianuro de vinilideno con otros monómeros olefinicamente insaturados pueden hilarse en filamentos artificiales que poseen elevada solidez y otras propiedades deseables. Uno de los mejores de estos polímeros es el copolímero aproximadamente equigramomolecular del cianuro de vinilideno y acetato de vinilo, cuya producción se describe  
10 en la patente estadounidense N° 2.615.866.

Como muchos filamentos artificiales hidrofóbicos, los producidos con interpolímeros de cianuro de vinilideno tiene superficies tersas y lisas, son resistentes a la penetración de tintes ordinarios y ofrecen un mínimo de puntos o grupos moleculares a los que puedan quedar  
15 fijadas las moléculas de colorante.

De acuerdo con la presente invención, el copolímero equigramomolecular de cianuro de vinilideno-acetato de vinilo es mezclado con un homopolímero o copolímero de N,N-dimetilacrilamida para formar una  
20 mezcla polímera que pueda ser hilada en filamentos destinados a fines generales, que aceptan fácilmente los tintes comerciales. Aunque las mezclas polímeras de la invención son de gran importancia en relación con la producción de filamentos utilizables, por ejemplo, como hilo o fibra cortada, en operaciones textiles, también pueden usarse en la  
25 producción de películas y otros productos configurados. Preferiblemente, la operación de mezclado es llevada a cabo como parte de la producción de una solución a convertir mediante extrusión, por ejemplo, en forma de filamento.

30 Producido mediante el proceso descrito en la patente estadounidense N° 2.615.866, el copolímero equigramomolecular de cianuro de



vinilidenoacetato de vinilo de filamentos, fibras, tejidos y películas que no son fácilmente coloreables debido a inherentes hidrofobicidad y falta de puntos reactivos con los tintes a lo largo de la cadena polimérica. En consecuencia, ha sido necesario en la práctica añadir ciertos vehículos o agentes dilatadores a los baños colorantes para favorecer la dilatación del tejido y absorción del tinte o tratar el copolímero con una amina acuosa diluida antes del teñido, pero estos procedimientos dejan con frecuencia de producir un material final satisfactoriamente teñido desde un punto de vista comercial, sin recurrir a un gasto indebido.

Se ha comprobado que la incorporación de un homopolímero o copolímero de N,N-dimetilacrilamida en el copolímero de cianuro de vinilideno-acetato de vinilo, con el que son compatibles los polímeros de N,N-dimetilacrilamida, produce una mezcla polimérica que da filamentos, películas y otros productos finales más reactivos con los diversos tintes que las fibras copolimeras standard, sin aumentar excesivamente los costos de producción ni afectar nocivamente a las propiedades físicas de los productos finales, en comparación con productos similares creados con el propio copolímero de cianuro de vinilideno-acetato de vinilo.

Parece ser que es la mitad de N,N-dimetilacrilamida del polímero añadido la que conduce al desarrollo de un satisfactorio teñido de los productos de cianuro de vinilideno-acetato de vinilo y cualquier comonomero que pueda hallarse presente con la N,N-dimetilacrilamida parece actuar simplemente como diluyente. En consecuencia, en copolímeros de la N,N-dimetilacrilamida, es preferible mantener la relación de pesos de la N,N-dimetilacrilamida por encima del 40% y especialmente entre el 70 y el 75%.

Es sorprendente que la N,N-dimetilacrilamida sea el único compuesto acrilamida que puede emplearse para los fines de esta invención.

271002



la acrilamida, N-metilacrilamida, N-terciaributiacrila-  
mida y N,N-die-  
tilacrilamida, por ejemplo, y sus copolímeros, mezclados con el copoli-  
mero de cianuro de vinilideno-acetato de vinilo, dejan todos de ellos  
de ofrecer cualquier mejora útil en cuanto a capacidad de teñido.

5

Los homopolímeros y copolímeros de la N,N-dimetilacrilamida con  
tales monómeros mono-olefínicos como el acetato de vinilo, acrilonitri-  
lo, estireno, acrilato de metilo y metacrilato de metilo, pueden prepa-  
rarse en sistemas de soluciones cargando monómeros y un catalizador de  
radical libre tal como el peróxido de benzofilo en un matraz de polime-  
rización que contenga exano, aptano o un disolvente similar y equipado  
para el control de la temperatura, agitación y condensación de los va-  
pores de la reacción. Varias horas de calentamiento y removido a una  
temperatura de 50 a 70°C. produce un polímero o copolímero entre lige-  
ramente viscoso y granular que puede filtrarse, lavarse y secarse al va-  
cío a una temperatura de 40 a 50°C.

10

15

Otro método que puede emplearse para preparar homopolímeros y co-  
polímeros de N,N-dimetilacrilamida es el de polimerización de emulsio-  
nes. Pueden usarse monómeros en cualquier proporción, desde aproxima-  
damente un 40% gramomolecular de dimetilacrilamida y un 60% gramomo-  
lecular de comonómero hasta un 100% gramomolecular de dimetilacrilami-  
da. Como medio de reacción se usa agua desmineralizada, bicarbonato só-  
dico como amortiguador, Aerosol OT (éster dioctílico del ácido sulfo-  
succínico sódico) como emulsionador y perfulfato amónico con cataliza-  
dor. Se purga el recipiente de la reacción con nitrógeno, se cargan  
los reactivos y se lleva a cabo la polimerización a 90°C. durante unas  
6 horas. Se filtra polímero con fino tamaño de partícula, se seca en  
un secador al vacío y se halla listo para su empleo en la preparación  
de las mezclas polímeras.

20

25

30

Estas mezclas pueden prepararse incorporando los materiales desea-  
dos en un disolvente común tal como dimetilformamida, acetonitrilo o



azeotropo de acetonitrilo-agua. Las soluciones de mezclas polímeras se preparan preferiblemente con el copolímero de cianuro de vinilideno-acetato de vinilo comprendiendo del 85 al 95% en peso de los polímeros presentes. El suave volteo de la mezcla durante varias horas a la temperatura ambiente produce ordinariamente la formación de una solución homogénea, pero el proceso puede acelerarse mediante aplicación de un suave calor.

La cantidad de N,N-dimetilacrilamida en la mezcla puede variar-se de dos maneras. Si se está usando un solo homopolímero o copolímero con el copolímero de cianuro de vinilideno-acetato de vinilo, pueden aumentarse o disminuirse las partes en peso de aquel material. Otra forma de variar la cantidad de poli-N,N-dimetilacrilamida consiste en usar copolímeros que contengan diferentes cantidades de N,N-dimetilacrilamida en peso, pero no es deseable usar copolímeros que contengan menos del 40% aproximadamente en peso de N,N-dimetilacrilamida, pues esos materiales no parecen formar satisfactorias soluciones de mezclas polímeras ni producir satisfactorios resultados en el teñido.

En la formación de las mezclas polímeras, se ha descubirto que sólo un 4% en peso de N,N-dimetilacrilamida, en forma de polímero, mezclada con un 96% en peso de copolímero equigramomolecular de cianuro de vinilideno-acetato de vinilo, produce una notable mejora en el teñido disperso de filamentos formados con la mezcla, sin ningún cambio apreciable en las propiedades de los filamentos, tales como resistencia tensil y alargamiento, en comparación con las de los filamentos realizados solamente a partir de cianuro de vinilideno-acetato de vinilo. La cantidad máxima de homopolímero de N,N-dimetilacrilamida, o copolímero que contenga por lo menos un 40% en peso de N,N-dimetilacrilamida, que puede usarse generalmente en la mezcla, es aproximadamente el 15% en peso; si hay una cantidad superior a esta proporción generalmente resultan insatisfactorias las propiedades físicas de los filamentos.

2 1602



5 Cuando se usan copolímeros para preparar las mezclas, se añaden sobre la base del contenido en N,N-dimetilacrilamida, por ejemplo un 5% en peso de homopolímero de N,N-dimetilacrilamida es equivalente al 10% en peso del 50/50% en peso de copolímero de N,N-dimetilacrilamida y al 7,5% en peso de un 75/25% en peso de copolímero de N,N-dimetilacrilamida. Generalmente, cuando se halla presente en la mezcla el 7,5 al 9,0 % en peso aproximadamente de N,N-dimetilacrilamida con homopolímero a copolímero, de productos terminales excelentemente teñidos con tintes dispersos.

10 Las soluciones hilables de las mezclas polímeras pueden hilarse en húmedo en forma de filamentos bombeando la solución a través de una hilera a un baño que contenga agua y el disolvente empleado para formar la solución hilable, lavándose seguidamente los filamentos, estirándose, relajándose y secándose, operaciones éstas familiares a los peritos en la materia. Los mejores resultados en cuanto a orientación y solidez se obtienen generalmente estirando los filamentos hasta justamente por debajo de un punto de rotura, aplicando una proporción de estirado de aproximadamente 4 ó 5 por 1. Las técnicas normales de teñido bastan entonces para aplicar los tintes dispersos a los filamentos o hilos, fibras cortadas o tejidos realizados con ellos.

15 La capacidad de teñido se evalúa de dos maneras: en películas formadas con una solución de mezcla polímera y en filamentos formados por extrusión de las soluciones. Una película típica se prepara formando una solución, con un contenido total de sólidos del 10 al 15% por peso, de la mezcla polímera en mezcla azeotrópica de acetonitrilo agua (85,0% de acetonitrilo-15% de agua) y manteniendo, como removido ocasional, a 70°C. en un baño de agua, hasta que se obtiene una solución suave y, exenta de burbujas. Se coloca una placa de vidrio de 1/8 de pulgada de espesor y 12 pulgadas proxímadamente de anchura sobre una placa caliente y se dispone un escalpelo con una separación

20

25

30



de 0,01 pulgada sobre el vidrio. Cuando la temperatura de éste es de unos 50°C., se vierte la solución polimera viscosa en toda la anchura de la placa y luego se lleva a lo largo de ésta mediante el escalpelo. Pasados diez minutos se apartan la placa y la película para que se enfrien y treinta minutos después puede separarse suavemente la película de la placa y secarse.

Se tiñen muestras de filamentos y películas a efectos de evaluación como sigue, en baños de tintes indefinidos y definidos. En el baño de tinte indefinido se coloca una muestra consistente en 0,12 gramo de filamento, o una pieza de película de 3 x 2 pulgadas (0,01 pulgada de espesor) en un baño que contiene 600 ml. de agua y un 300% de tinte sobre el peso de polímero presente. El baño se mantiene en abullición durante una hora y luego se estriega la muestra a 160°F con un 2% de laurato de N-metil-oleofilo (sal Na) y se enjuaga con percloroetileno hasta que el fluido de enjuagado se torna claro. En el baño de tinte definido se mantiene la relación entre licor y filamento en 40: 1 y se emplea una concentración de tinte igual al 5% sobre el filamento. El teñido se efectúa a la temperatura de ebullición durante una hora. Las operaciones de estregado y enjuagado son iguales que en el baño de tinte indefinido.

Se calcula la cantidad de tinte absorbido por la muestra de filamento tanto en el teñido indefinido como en el definido disolviendo 0,1 gramo del material teñido en 100 ml. de dimetil formamida y comparando la capacidad de transmisión de la luz de esta solución de ensayo como sigue. Se examina la densidad óptica de soluciones del mismo tinte de concentración conocida en un colorímetro Beausch and Lomb Spectronic 20, leyendo el porcentaje de transmisión de la luz a diversas longitudes de onda de ésta, hasta que se localiza aquella longitud de onda en la que se produce la máxima absorción (mínima transmisión). Estas densidades ópticas para varias concentraciones de tintes se contrastan luego con las concentraciones del tinte y cuando se determina la densidad



Óptica de una muestra teñida a la misma longitud de onda de la luz transmitida, el gráfico muestra la concentración de tinte presente en la muestra. Esto se expresa en miligramos de tinte por miligramos de muestra.

5 Para obtener la cantidad de tinte en una pieza de película, se disuelve una pieza de una pulgada cuadrada de la película teñida en 100 ml. de dimetil formamida y se examina la transmisión óptica. La cantidad de tinte en la película se expresa en miligramos de tinte por 12,9 cm<sup>2</sup> de película (el área de ambos lados de la pieza de película).

10 Los siguientes ejemplos ilustran la invención. Las partes y porcentajes se indican sobre una base de pesos, salvo indicación en contrario.

Ejemplo 1

15 Se copolimerizo N,N-dimetilacrilamida separadamente con varios monómeros cargando éstos en una matraz de tres cuellos equipado para agitación, reflujo y control de temperatura. Se empleó benceno como disolvente y un catalizador de radical libre, el peróxido de 2,4-diclorobenzóilo, para iniciar la polimerización. Monómeros, proporción de catalizador, temperatura y tiempo de polimerización se exponen en la 20 siguiente Tabla I. Los pesos se indican en gramos. Los comonómeros se cargaron a razón del 50% gramomolecular cada uno.

Tabla I

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
25 N,N dimetilacrilamida	4,96	2,48	2,48	2,48
Acetato de vinilo	-	2,15	-	-
Metacrilato de metilo	-	-	2,50	-
Acrilonitrilo	-	-	-	1,32
Benceno	22,9	22,9	22,9	22,9
30 50% peróxido de 2,4-diclorobenzóilo	0,03	0,028	0,03	0,023
Temperatura, °C.	60°	60°	60°	60°

302



	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Tiempo, horas	6	24	24	24
Soluble en dimetilformamida	si	si	si	si
Soluble en agua	si	no	no	no
Porcentaje en peso de N,N-dimetilacrilamida (basado en análisis N <sub>2</sub> )	100,0	696	41,3	-

5

Se prepararon las soluciones hilables mezclando 90 partes de un copolímero equigramomolecular de cianuro de vinilideno-acetato de vinilo, preparado bajo las enseñanzas de la patente estadounidense N°

10

2.615.866 y 10 partes de copolímero de N,N-dimetilacrilamida preparada como antes en dimetil formamida y templando las soluciones durante la noche en un triturador de rodillos. Se sometieron las soluciones a extrusión a través de hileras de orificios múltiples, pasándoles a un baño coagulante de dimetil formamida-agua y los filamentos obtenidos fueron lavados, estirados, relajados y secados de acuerdo con operaciones conocidas en el arte. Finalmente, se tiñieron separadamente muestras de

15

0,1 gramo de los diferentes filamentos en un baño de tinte indefinido disperso conteniendo tinte Celanthene Blue. Todas las muestras absorbieron cantidades mucho mayores del tinte que las muestras de control de filamentos de copolímero de cianuro de vinilideno-acetato de vinilo no conteniendo ningún polímero de N,N-dimetilacrilamida.

20

Ejemplo 2

Como en el ejemplo 1, se preparó un copolímero de N,N-dimetilacrilamida y acetato de vinilo. El copolímero contenía un 77% de N,N-dimetilacrilamida y un 23% de acetato de vinilo en peso y se mezcló en varias proporciones con copolímeros equigramomolecular de cianuro de vi-

25

nilideno-acetato de vinilo disolviendo los dos copolímeros en acetonitrilo. Se hilaron filamentos transparentes uniformes de las soluciones de acetonitrilo mediante extrusión a través de una hilera, pasándolos a un baño helador compuesto de agua-acetonitrilo. Estos filamentos fueron teñidos a la temperatura de ebullición durante una hora en baños de tintes indefinido y definido dispersos, de las siguientes composiciones.

30

071602



Baños de teñido

<u>Indefinido</u>		<u>Definido</u>	
Celliton Fast Pink BACF	Tinte	Eastman Blue BNN	
0,3	tinte		
	cantidad en gramos	0,25	
0,1	filamento		
	peso en gramos	5,0	
600,0	agua - volumen en ml.	200,0	
		(Relación 40: 1)	

Todas las muestras absorbieron cantidades mucho mayores de tinte que el control de cianuro de vinilideno-acetato de vinilo. Las propiedades físicas y datos sobre capacidad de teñido de los filamentos se indican en la Tabla II.

Tabla II

Relación mezcla cianuro de vinilideno-acetato de vinilo/N,N-dimetilacrilamida-acetato de vinilo	Porcentaje peso N,N-dimetilacrilamida	Denier filamentos	Concentración g/denier	Absorción tinte en mg/mg. filamento	Baño indefinido	Baño definido
100/0	0,0	3,30	2,48	0,28	0,31	
90/10	7,75	3,54	2,45	3,36	3,76	
88/12	9,20	3,30	2,50	5,31		-

Ejemplo 3

Se preparó una serie de copolímeros conteniendo variables proporciones de N,N-dimetilacrilamida y acetato de vinilo, empleando el procedimiento del ejemplo 1. Estos copolímeros fueron mezclados separadamente con copolímero equigramomolecular de cianuro de vinilideno-acetato de vinilo, aproximadamente en la misma relación de pesos. Las evaluaciones de la capacidad de teñido, usando el baño de tinte indefinido del ejemplo 2 y enumeradas en las Tabla II, muestran que cuando se aumenta la cantidad de N,N-dimetilacrilamida en la mezcla aumentando la concentración de N,N-dimetilacrilamida en el copolímero añadido, el valor del 77% aproximadamente en peso al 100% en peso de N,N-dimetilacrilamida es superior al nivel del 50% en peso.

Tabla III

302



1962

Relación mezcla cianuro vinilideno-acetato de vinilo/N,N-dimetilacrilamida-acetato de vinilo.	% peso N,N-dimetilacrilamida	N,N-dimetilacrilamida-acetato de vinilo en el polímero añadido	Densidad filamento	Concentración g/den.	Absorción tinte en mg filamento baño indefinido.
91,0/9,0	9,0	100,0/0,00	3,60	2,49	3,11
90,3/9,7	7,5	77,0/23,0	3,96	2,48	3,35
91,0/9,0	4,6	50,7/49,3	3,88	2,16	1,49

Ejemplo 4

Empleando el procedimiento del ejemplo 1, se preparó un copolímero conteniendo un 74,5% de N,N-dimetilacrilamida y un 25,5% de acetato de vinilo. Se formó una mezcla de este copolímero con copolímero equigramomolecular de cianuro de vinilideno-acetato de vinilo, en una relación de pesos de 10/90. Se disolvieron 15 g. de esta mezcla en 85 g. de azeotropo de acetonitrilo-agua, se vertió sobre una placa de vidrio a 50°C. y se extendió en forma de película húmeda de 0,01 pulgada de espesor mediante un escalpelo. Esta película contenía un 7,45% en peso de N,N-dimetilacrilamida. Al teñirse en un baño de tinte indefinido disperso Celliton Fast Pink BACF durante una hora a la temperatura de ebullición, se observó que una pieza de la película de una pulgada cuadrada había absorbido 1,36 mg. de tinte sobre 12,9 cm<sup>2</sup>, en tanto que una película de control preparada con un copolímero equigramomolecular de vinilideno-acetato de vinilo y teñida por el mismo procedimiento, absorbió solamente 0,134 mg./12,9 cm<sup>2</sup>. Cualquier valor superior a 1,0, mg/12,9 cm<sup>2</sup> se acepta como teñido satisfactorio.

Las ventajas de la invención pueden demostrarse mediante comparación de los resultados obtenidos en los anteriores ejemplos con los obtenidos en las siguientes pruebas comparativas.

Empleando el procedimiento del ejemplo 1, se prepararon copolímeros de variables proporciones de N-terciaria-butilacrilamida y acetato de vinilo. Se prepararon soluciones de mezclas polímeras conte-

271602



5 niendo 90 partes equigramomoleculares de cianuro de vinilideno-acetato de vinilo y 10 partes de los diversos copolímeros de acrilamida. Se hilaron filamentos, se tiñeron usando baños de tintes indefinido y definido del ejemplo 1 y se evaluaron para obtener los datos de la Tabla IV.

Tabla IV

Relación mezcla cianuro vinilideno-acetato de vinilo/N,N-terciaributilacrilamida-acetato vinilo.	% peso N-terciaributilacrilamida	N-Terciaributilamida-acetato vinilo en copolímero añadido	D- nuer cen- fila tra- mentación g/den.	Cop	Absorción tinte en mg/mg. filamento	Baño in defin.	Baño defin.
100/o	0,0	-	3,30	2,48	0,28	0,31	
90/10	4,0	40,1/59,9	3,66	2,14	0,49	0,50	
90/10	5,6	55,2/44,8	3,38	2,24	0,51	0,56	
90/10	8,0	77,7/22,3	4,18	1,83	0,55	0,48	
90/10	8,3	83,7/16,3	3,69	2,14	0,52	0,54	

15 Los datos de la Tabla IV muestran que las mezclas no absorben mucho más tinte que el control, aún cuando la cantidad de N-terciaributilacrilamida se aumente en un 100%.

De nuevo, cuando se preparen polímeros y copolímeros de acrilamida y N-metilacrilamida mediante el procedimiento del ejemplo 1 y se mezclaron con copolímero equigramomolecular de cianuro de vinilideno acetato de vinilo las meclas no fueron solubles y no se pudieron realizar satisfactorias muestras de filamentos y películas.

25 Cuando se prepararon el homopolímero de N,N-dietilacrilamida y dos copolímeros de la misma con acetato de vinilo conteniendo un 50 y un 75% en peso de N,N-dietilacrilamida, se mezclaron con copolímero equigramomolecular de cianuro de vinilideno-acetato de vinilo en la proporción de 10/90 y se tiñeron usando el baño de tinte indefinido del ejemplo 1, los teñidos resultaron uniformemente pobres.

NOTA

30 En resumen: La Patente de Invención que se solicita recaerá sobre las reivindicaciones siguientes:

271602



1º.- Un Método para producir un producto configurado que puede teñirse fácilmente mediante tintes dispersos, que comprende mezclar un copolímero equigramomolecular de cianuro de vinilideno-acetato de vinilo con una proporción menor de un homopolímero o copolímero de N,N-dimetilacrilamida.

2º.- Un método según la reivindicación 1, en el que el copolímero de cianuro de vinilideno-acetato de vinilo se mezcla con hasta el 15% en peso del mismo de un homopolímero de N,N-dimetilacrilamida, o de un copolímero de la misma que contenga por lo menos un 40% en peso de N,N-dimetilacrilamida, siendo por lo menos un 4% en peso de la mezcla N,N-dimetilacrilamida en forma de su polímero o copolímero.

3º.- Un método según las reivindicaciones 1 ó 2 y en el que la N,N-dimetilacrilamida está en forma de un copolímero con otro monómero mono-olefínico, caracterizado porque dicho copolímero contiene del 70 al 75% en peso de N,N-dimetilacrilamida.

4º.- Un método según las reivindicaciones 1, 2 ó 3 en el que la N,N-dimetilacrilamida está en forma de un copolímero con otro monómero mono-olefínico, caracterizado porque dicho monómero- mono-olefínico es acetato de vinilo.

5º.- Un método según cualquiera de las anteriores reivindicaciones que comprende la extrusión de una solución de los polímeros mezclados a través de una hilera a una atmósfera evaporativa o a un líquido coagulante para producir filamentos.

6º.- Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN METODO PARA PRODUCIR UN PRODUCTO CONFIGURADO QUE PUEDE TEÑIRSE FACILMENTE MEDIANTE TINTES DISPERSOS".

Todo conforme se reivindica en la presente memoria que consta de 13 páginas escritas a máquina.

Madrid, 28 de Octubre, 1961

ALFONSO UNGRIA