

309590

309590



PATENTE DE INVENCION

SC.2474.

Memoria Descriptiva
sobre

"PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE ARTICULOS
DE POLIMEROS A BASE DE ACRILONITRILLO".

Solicitante: CRYLOR, entidad francesa, residente
en: 21, rue Jean-Goujon, PARIS VIII^e,
Francia.

Este invento se refiere a artículos
de polímeros a base de acrilonitrilo, por lo me-
nos parcialmente ininflamables, que ofrezcan, ade-
más, una tonalidad oscura, excepcionalmente resis-
tente a la acción de la luz.

5.



Este invento se refiere igualmente a un nuevo procedimiento para la obtención de éstos artículos.

5. La ininflamabilidad se determine por el ensayo "al p \acute{o} rtico", de acuerdo con el decreto publicado en el Journal Officiel de la R \acute{e} publique Fran \acute{c} aise del 16 enero 1.958, p \acute{a} gina 611.

10. Por pol \acute{i} meros a base de acrilonitrilo, se entienden los pol \acute{i} meros, copol \acute{i} meros, pol \acute{i} meros de injerto o mezclas de pol \acute{i} meros que contengan de 85 a 100% de acrilonitrilo y hasta 15% de uno \acute{o} varios compuestos etil \acute{e} nicos copolimerizables que no contengan hal \acute{o} geno.

15. Por art \acute{i} culos de pol \acute{i} meros a base de acrilonitrilo, se entienden tanto los verdaderos pol \acute{i} meros tales como se obtienen por polimerizaci \acute{o} n, por ejemplo en forma de polvo fino, como \acute{e} stos mismos pol \acute{i} meros en forma de art \acute{i} culos tales como fibras, hilos, pel \acute{i} culas, tejidos, etc.

25. Se ha propuesto pirolizar, sin tratamiento previo, los homo- \acute{o} co-pol \acute{i} meros a base de acrilonitrilo, con objeto de disminuir su inflamabilidad. Pero \acute{e} ste m \acute{e} todo, presenta muchos inconvenientes:

30. - es muy dif \acute{i} cilmente realizable, - ya que en el curso de la pir \acute{o} lisis, el art \acute{i} culo de pol \acute{i} meros a base de acrilonitrilo tiene una acusada tendencia a inflamarse espont \acute{a} neamente.

3 095 90

- 3 -

20 FEB. 1960



Es extremadamente lento.

Es conocido el empleo de los iones cuprosos para permitir la tinción con colorantes ácidos de los artículos de polímeros a base de acrilonitrilo.

5.

Se ha descubierto y ello forma el objeto de éste invento, que es posible obtener artículos de productos de pirólisis de los polímeros a base de acrilonitrilo, por lo menos parcialmente ininflamable, que además posean una tonalidad oscura, excepcionalmente resistentes a la acción de la luz y al lavado, sometiendo los artículos de polímeros a base de acrilonitrilo, a la acción de una solución que contenga iones cupro-

10.

15.

sos, hasta la fijación de una cantidad de cobre comprendida entre 0,1 y 3% en peso, aplicando luego a dichos artículos así tratados, por lo menos un tratamiento térmico en una atmósfera oxigenada en una zona ventilada, a temperatura superior a 200°, y con preferencia comprendida entre 200 y 300°C, durante un tiempo comprendido entre 1 minuto y 12 horas.

20.

25.

Esta comprobación es tanto más sorprendente, cuanto que, según se desprende de la literatura referente al caso, el sulfato de cobre no tiene acción alguna catalítica, por sí mismo, sobre ésta pirólisis.

30.

Los productos así obtenidos, que tienen una tonalidad oscura, son ininflamables, por lo menos parcialmente, y contienen de 0,1 a 3% de



cobre, son insolubles en la dimetilformamida y no se decoloran por los reductores enérgicos.

5. Cuando el tratamiento de acuerdo con éste invento se realiza sobre el polímero en polvo, éste polvo puede eventualmente aglomerarse antes de la pirólisis, con objeto de obtener un artículo conformado, ininflamable.

10. La duración del tratamiento térmico puede variar entre límites muy separados, según la temperatura de tratamiento, y las propiedades finales deseadas, tanto desde el punto de vista de la ininflamabilidad, como en relación con las propiedades mecánicas, Así, un artículo de polímeros a base de acrilonitrilo tratado con iones cuprosos y luego tratado térmicamente en atmósfera oxigenada, en estufa ventilada a 240°C durante 5 minutos, dá un producto negro, menos inflamable que el producto de partida, y que conserva todavía alrededor del 80% de sus propiedades mecánicas. Un mismo artículo tratado con iones cuprosos, y luego sometido a tratamiento térmico en atmósfera oxigenada a 220°C en estufa ventilada, durante 12 horas, proporciona un producto gris oscuro, y totalmente ininflamable. Su tenacidad está debilitada, pero es todavía del orden del 40% de la tenacidad inicial.
- 15.
- 20.
- 25.

30. El tratamiento se realiza en un baño que contenga iones cuprosos obtenidos directamente por disolución de sales cuprosas, o indirectamente por reducción de compuestos cúpricos en el mismo

3 095 90⁵ -



baño.

Pueden emplearse todos los reductores que hacen pasar el cobre de la valencia 2 a la valencia 1. Por ejemplo, se han obtenido buenos resultados con las sales de hidroxilamina, las sales de hidramina, el glioxal, los bisulfitos, el formaldehído-sulfoxilato de zinc, el cobre metálico, etc.

Ventajosamente, el pH del baño está comprendido entre 2 y 5, y la temperatura del baño varia entre 95 y 130°C.

La cantidad de cobre que ha de fijarse en el artículo, no ha de ser inferior a 0,1% para tener una acción suficiente, pero no ha de exceder del 3% con objeto de conservar el artículo sus cualidades mecánicas. Este cobre, fijado a la valencia 1, puede evidentemente durante la pirólisis, oxidarse a la valencia 2 y hallarse de ésta forma en el producto final.

La temperatura de pirólisis no ha de ser inferior a 200°C. Es interesante empezar la pirólisis en un recinto cuya temperatura no exceda de 300°C.

Los ejemplos siguientes se facilitan a título indicativo, para aclarar éste invento, sin limitarlo en modo alguno.

EJEMPLO 1

Durante 1 horas, se tratan a 130°C, 10 partes de un tejido de hilo continuo de 100 decitex, de homopolímero de acrilonitrilo, de peso

3 09590

- 6 -



100g/m², en un baño que contenga (en peso)

(sulfato de cobre cristalizado: 1 parte

(bisulfito de sodio en solución
acuosa a 35% : 1 parte

(agua : 98 partes

pH : 3

Luego se lava con agua corriente y se seca.

Contenido de cobre fijado : 2,2%

Finalmente se realiza un tratamiento

en una estufa ventilada, durante 5 minutos a 240°C

sobre éste producto, y, también, en un tejido tes -

5. tigo no tratado con iones cuprosos.

El tejido tratado acusa una ininflama -
bilidad muy disminuida, conservando más del 80% de
sus propiedades mecánicas iniciales. Además, ofre -

10. ce un buen aspecto negro resistente a la luz y al
lavado.

Por el contrario, el tejido sencilla -
mente pirolizado en las mismas condiciones, pero
sin tratamiento con iones cuprosos, tiene un color
castaño y carece del carácter de ininflamabilidad
con respecto al tejido primitivo.

15.

La table siguiente indica la reduci -
da pérdida de las cualidades mecánicas después
del tratamiento con iones cuprosos y pirolisis.

3 095 90

- 7 -



Naturaleza	Carga de rotura de los hilos se parados (en g.)	Alargamiento (en %)
Tejido inicial	380	17,2
Tejido tratado según el invento.	324	15

EJEMPLO - 2

- Se tratan a 100°C durante 2 horas,
- 10 . 10 partes de un tejido constituido por hilos de 450 decitox, de fibras de copolímero que contiene 95% en peso de acrilonitrilo y 5% en peso de metacrilato de metilo, en un baño que contiene (en peso)
15. (sulfato de cobre cristalizado : 1 parte
(sulfato de hidroxilamina : 0,5 parte
)agua : 98,5 partes
ph : 3
Luego se lava con agua corriente y se seca.
20. Contenido de cobre fijado : 2,2%
- Finalmente se realiza un tratamiento en una estufa ventilada, durante 5 minutos a 240°C sobre este producto. El tejido tratado presenta las mismas ventajas que en el ejemplo anterior. Los resultados siguientes evidencian la reducida pérdida de las cualidades mecánicas después de éste tratamiento.
- 25.



Naturaleza	Carga de rotura de los hilos se parados (en g.)	Alargamiento (en %)
Tejido inicial	1 057	31,7
Tejido tratado según el invento.	896	32

EJEMPLO - 3

10. Se tratan a 130°C durante una hora, 10 partes de un tejido de hilo continuo de homopolímero de acrilonitrilo, en un baño que contiene (En peso) :

(Sulfato de cobre cristalizado : 0,5 parte
 Solución comercial de glioxal al 30 % : 0,6 parte
 (Acido acético : 0,1 parte
 (Agua: lo suficiente para 100
 pH : 3,5

20. Luego se lava el tejido con agua corriente y se seca.

Contenido de cobre fijado : 1,15%

25. Finalmente se trata dicho tejido en una estufa ventilada, durante 5 minutos a 240°C, y luego en estufa ventilada con aire, durante 12 horas, a 220°C. Se obtiene un tejido totalmente ininflamable, de densidad 1,460.

3 095 90

- 9 -



Los hilos del tejido así tratado tienen todavía una carga de rotura de 150 g. contra 390 g antes de todo tratamiento.

EJEMPLO 4

5. De igual modo que en el Ejemplo 3, se introduce 1,15% de cobre de valencia 1, en un tejido de hilo continuo de homopolímero a base de acrilonitrilo. Luego se trata dicho tejido en una estufa ventilada, durante 5 minutos, a 240°C, y en estufas ventiladas al aire, durante 4 horas a 240°C. Se obtiene un tejido completamente ininflamable, de densidad 1,452, mientras que el tejido primitivo, sin contener iones cuprosos y sin pirolizar es fácilmente inflamable y tiene una densidad de 1.180.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 5

- Se tratan a 130°C durante una hora, 5 partes de un homopolímero a base de acrilonitrilo, en forma de polvo fino, en un baño que contiene:
- 20.

(Sulfato de cobre cristalizado : 0,5 parte

(Solución acuosa al 35% de bisulfito de sodio: 0,5 parte

(Agente de mojadura no iónico: 0,1 parte

(Agua: lo suficiente para 100

25. pH : 3,5

Luego se lava el polímero con agua corriente y se seca.

Este polímero en forma pulverulenta,



se trata, en capa delgada, durante 6 horas en una estufa a 240°C. Se obtiene un polvo negro ininflamable, insoluble, pero dispersable en la dimetilformamida.

5. EJEMPLO 6

Como en el Ejemplo 5, se prepara un polímero a base de acrilonitrilo, tratado con iones cuprosos.

10. El polímero se seca enseguida y se pulveriza.

Luego, por aglomeración, a la temperatura ordinaria y bajo una presión de 500 bares, se transforma en un objeto moldeado, que se trata durante 6 horas a 240°C. El producto así obtenido tiene una dureza próxima a la del metacrilato de metilo y es ininflamable.

N O T A

20. 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 hace

25. constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Francia, con el número: PV.964.740 de fecha 21 de febrero de 1.964, acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo

30. do lo que constituye la esencia del referido inven

309590

- 11 -



to y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: " PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE ARTICULOS DE POLIMEROS A BASE DE ACRILONITRILLO"; caracterizándose por lo siguiente :

5.

1ª.- Procedimiento de obtención de

artículos de polímeros a base de acrilonitrilo, por lo menos parcialmente ininflamables, dotados además de una tonalidad oscura, excepcionalmente resistentes a la acción de la luz y al lavado,

10.

insolubles en dimetilformina, que no se decoloran por reductores enérgicos y que se presentan en forma de polvos finos, de artículos textiles ó de objetos conformados, caracterizado porque se

15.

someten los artículos de polímeros a base de acrilonitrilo, a la acción de una solución que contenga iones cuprosos, hasta la fijación de una cantidad de cobre comprendida entre 0,1 y 3%, en peso; de realizar luego en dichos artículos así

20.

tratados, por lo menos un tratamiento térmico en una atmósfera oxigenada en una zona ventilada, a temperatura superior a 200°C y con preferencia comprendida entre 200 y 300°C durante un tiempo comprendido entre un minuto y 12 horas.

25.

2ª.- Procedimiento según la reivin -

dicación 1ª, caracterizado porque el pH de la solución que contiene iones cuprosos está comprendido entre 2 y 5.

30.

3ª.- Procedimiento según la reivin -

dicación 1ª, caracterizado porque la temperatura

309590

- 12 -



20 FEB 1965

de la solución que contiene iones cuprosos está comprendida entre 95 y 130°C.

5. 4ª.- "Procedimiento de obtención de artículos de polímeros a base de acriloni - trilo"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 20 Feb. 1.965

ARYTOR.

20 FEB. 1965

A. GOMEZ ACEBO Y MODER