



P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE FIBRAS DE ACRILONITRILLO POLIMERO O COPOLIMERO DE ASPECTO MEJORADO", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY, A.G., residente en BASILEA (Suiza).

=, =

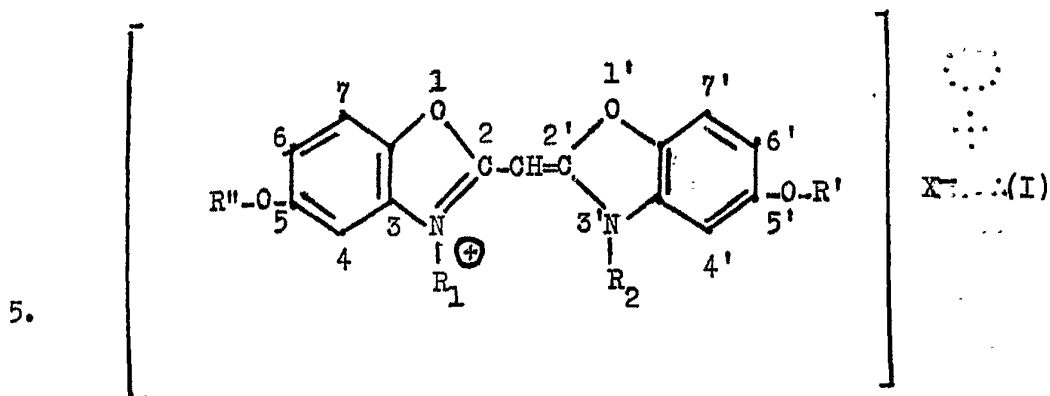
MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de fibras de acrilonitrilo polímero o copolímero de aspecto mejorado así como, resultado industrial, a las fibras mejoradas en su aspecto.

5. Se ha hallado que las fibras de acrilonitrilo polímero y copolímero de aspecto mejorado, se obtienen cuando se incorpora a estos polímeros antes del hilado para llegar a las fibras, una dosis adecuada de un compuesto oxacienínico de la fórmula I



314513



en la que

10. R' y R'' significan cada una, un grupo alquílico inferior con 5 átomos de carbono a lo sumo,
 R_1 y R_2 significan cada una, un grupo alquílico no sustituido o no ionógeno sustituido, no ramificado, con 5 átomos de carbono a lo sumo y

X significa un anión incoloro.

15. La utilización de compuestos oxacianínicos como aclaradores para material fibroso de acrilonitrilo polímero y copolímero ya es conocida. Sin embargo, hasta el presente solamente han hallado utilización técnica las sales de 5,5'-dimetil-oxacianina. Este compuesto ya da, sobre fibras textiles, en especial
20. fibras de acrilonitrilo polímero y copolímero, buena solidez a la luz, sin embargo da tonos blancos fuertemente rojizos de brillantez e intensidad relativamente pequeña, de forma que en



- esta clase de compuesto se hace necesario tonos blancos adecuados, es decir azulados, fuertemente activos y brillantes. A continuación se han preparado unos nuevos compuestos oxacianínicos, que poseen el tono blanco azulado que se desea; estos compuestos, que por ejemplo muestran en lugar de un radical bencénico un radical nafténico, posee una solidez a la luz claramente reducida. Por eso se optó naturalmente que con cada compuesto del tono blanco de rojizo a azulado, se copulara un empeoramiento de la solidez a la luz. Sin embargo, se ha
5. mostrado en forma sorprendente, que por ejemplo las 5,5'-dimetoxi-oxacianinas de la fórmula I, prestan a los polímeros acrílicos un tono blanco azulado de solidez a la luz sorprendentemente buena. Es especialmente sorprendente la fuerte intensidad y buena brillantes de estos tonos blancos.
10. R' , R'' , R_1 y R_2 significan en la fórmula I, de preferencia el grupo metilo o etilo. Los grupos alquílicos sustituidos no ionógenos en la posición de R_1 y R_2 muestran como sustituyentes, por ejemplo, un grupo ciano o halógeno. Por ejemplo el grupo beta-cianoetilo o un grupo halogeno-
15. alquilo, como el grupo beta-cloroetilo.
20. X significa por ejemplo cloruro, bromuro o el equivalente de un ácido arilsulfónico o del ácido sulfúrico.
25. En compuestos de la fórmula I especialmente activos y estimados con respecto a sus tonos blancos puros, R' , R'' , R_1 y R_2 significan cada una, el grupo metilo y X el equivalente de un ácido arilsulfónico, en especial el ácido p-



toluolsulfónico, p-clorobencensulfónico o bencensulfónico.

La preparación de los compuestos de la fórmula I. utilizables de acuerdo con la invención, se describe en la patente norteamericana 2.620.282.

5. Se utiliza este aclarador en dosis de aproximadamente 0,001 a 0,3%, calculadas sobre el contenido seco del polímero acrílico.

10. La incorporación del aclarador óptico en los polímeros o bien copolímeros de acrilonitrilo, se efectúa con ventaja de forma que se disuelve el aclarador en los monómeros antes de la polimerización, o junto con los polímeros en disolventes para preparar las soluciones de hilatura para el procedimiento de hilatura seco o húmedo.

15. El acrilonitrilo copolímero, que es utilizable de acuerdo con la invención, consta de preferencia de aproximadamente el 80 a 99% de acrilonitrilo y de 20 a 1% de compuestos copolimerizables, por ejemplo compuestos vinílicos básicos copolimerizables, como vinilpiridina, o acetato vinílico, cloruro vinílico o N-vinilcarbazol o
20. compuestos vinilidénicos, como cloruro de vinilideno, y además éster de ácido acrílico o estireno.

25. Las fibras preparadas, de acuerdo con la invención, de acrilonitrilo polímero y copolímero, que muestran un contenido de 0,001 a 3% (calculado sobre el peso seco de polímero acrílico) en un compuesto de la fórmula I de

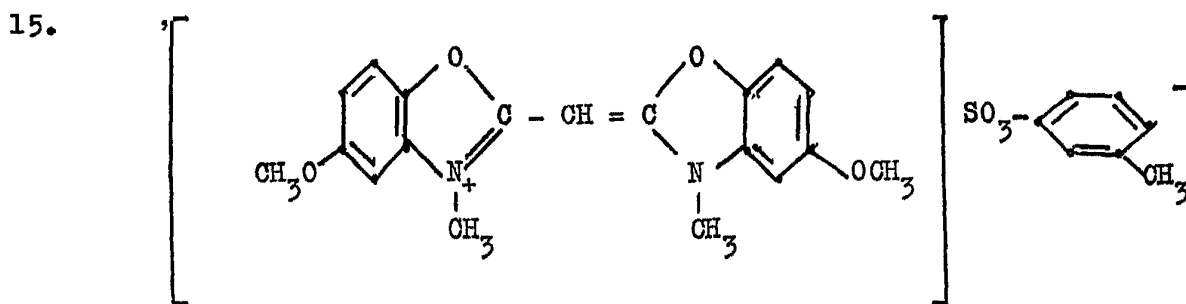


acuerdo con la invención, se caracterizan por un aspecto blanco fuertemente mejorado a la luz del día. El tono blanco obtenido es de buena solidez a la luz y brillante.

Otras particularidades son evidentes en los ejemplos siguientes. En ellos, mientras no se indique lo contrario, las partes significan partes en peso. Las temperaturas se indican en grados Celsius. Las partes en peso se relacionan a las partes en volumen como el gramo al centímetro cúbico.

10. EJEMPLO 1

0,01 partes del compuesto de la fórmula



20. se disuelven en 800 partes de N,N-dimetilformamida y 200



.....
.....

- partes de poliacrilonitrilo, o bien un copolímero, preparado de acrilonitrilo y de uno o varios monómeros copolimerizables, se introducen bajo calentamiento en la solución. Tras efectuar la disolución del polímero y homogeneización de la solución viscosa, se hila esta como es usual, según el procedimiento de hilado en seco y precisamente de forma que los hilos tras el pre-estiraje en agua caliente a 90° se estiren 6 veces. Luego los hilos se contraen durante un hora en agua caliente, que contiene eventualmente una pequeña adición de ácidos orgánicos y sales inorgánicas.
- 5.
- 10.

Los hilos preparados de esta forma muestran un grado de blancura elevado.

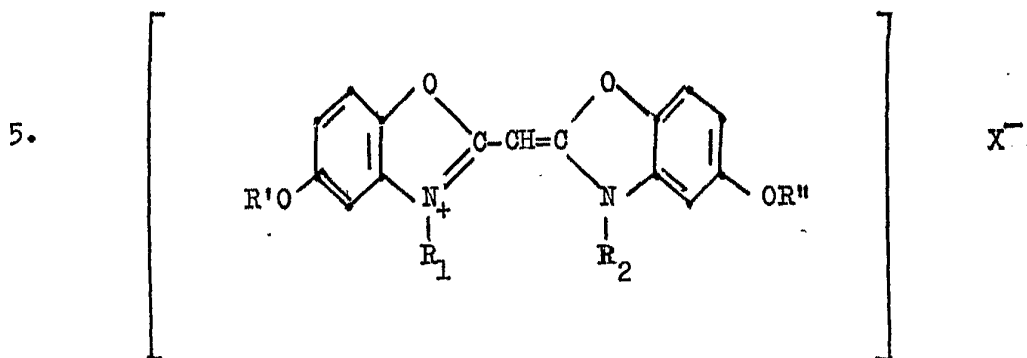
- En lugar de dimetilformamida también se puede utilizar otro disolvente orgánico, como dimetilacetamida, carbonato de etileno o tetrahidrofurano o bien sus mezclas.
- 15.

- Cuando se utiliza en lugar del compuesto oxicianínico citado en este ejemplo dosis aproximadamente iguales de los matizadores de blanco relacionados en la tabla siguiente y se procede en igual forma, como se indica en el ejemplo, se obtienen hilos de acrilonitrilo polímero o copolímero fuertemente mejorados en especial en el aspecto.
- 20.




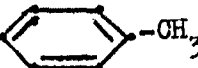


Tabla

Fórmula general

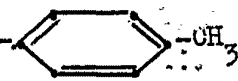
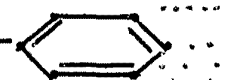
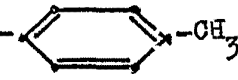


10.

Nº	R'	R''	R ₁	R ₂	X
2	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	SO ₃ - 
15.	3	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	SO ₃ -  -Cl
4	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	Cl
5	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	SO ₄ /2
20.	6	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₃	SO ₃ - 
7	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	SO ₃ -  -CH ₃



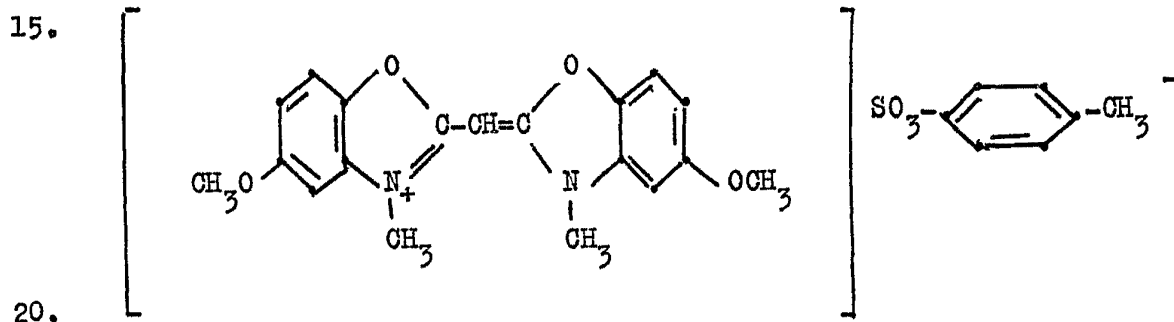
(tabla-continuación-)

Nº	R ^I	R ^{II}	R ₁	R ₂	X
8	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	SO ₃ -  -CH ₃
5. 9	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₃	SO ₃ -  -CH ₃
10	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	SO ₃ -  -CH ₃

10.

EJEMPLO 11

0,005 partes del compuesto de la fórmula



se disuelven en 85 partes de dimetilformamida y se introdu-



cen en la solución 15 partes de poliacrilonitrilo o bien de un copolímero, que contiene 85% de acrilonitrilo polímero. Tras 5 horas de agitación a 110° se obtiene una solución homogénea. Se conduce bajo presión desde una tobera en un baño de caída, que contiene 30 partes de dimetilformamida y 70 partes de agua; Tras el paso por el baño del material estirado se estiran los hilos en un baño de parafina a 130° durante 7 veces y se bobina sin tensión. Tras lavado y contracción en agua hirviendo se secan los hilos. Los hilos muestran un grado de blancura elevado.

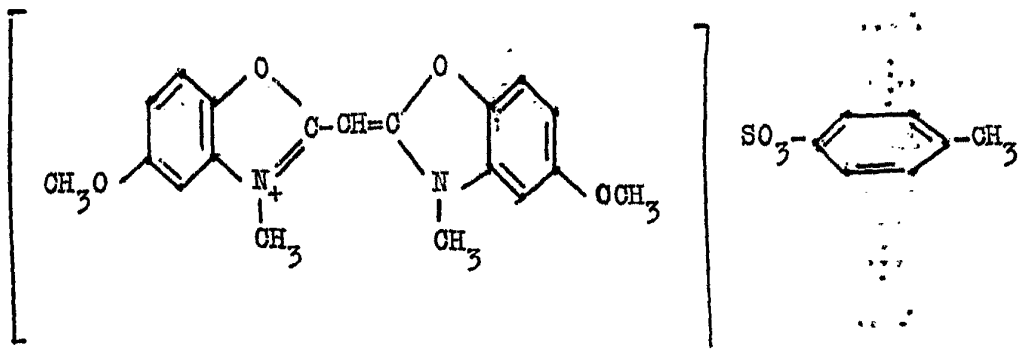
Si se utiliza en el ejemplo anterior partes iguales de uno de los matizadores de blanco utilizados en los ejemplos 2 a 10, se obtiene en forma de trabajo igual, especialmente hilos de acrilonitrilo polímero o copolímero de aspecto mejorado.

EJEMPLO 12

En la mezcla de 92 partes de acrilonitrilo y 8 partes de éster etílico del ácido polimetacrílico se disuelven 0,008 partes de un compuesto de la fórmula



5.



- y esta solución se mezcla con 500 partes de una solución acuosa al 50% de sulfocianuro sódico. Luego se calienta bajo agitación a 80° la mezcla tras incorporación de una parte de azo-bis-isobutironitrilo con el fin de iniciar la polimerización. La solución lista para hilar se homogeneiza y se airea. Luego se hila bajo presión desde una tobera en un baño de caída, que consta de una solución disuelta de sulfocianuro sódico en agua. Las fibras alargadas se contraen durante una hora en agua caliente.

Se obtienen fibras textiles de blancura elevada.

- Se obtienen unos resultados similares, cuando en el ejemplo anterior se prepara primero la solución lista para el hilado mediante polimerización a 80° y luego en esta solución se incorporan 0,008 partes de uno de los compuestos utilizados en los ejemplos 2 a 10.

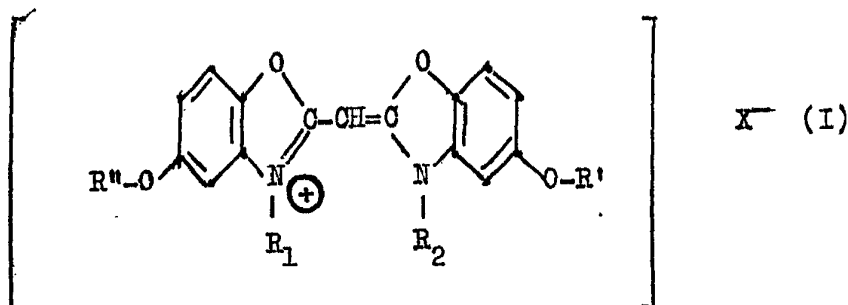


N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

- 1. Procedimiento para la preparación de fibras de acrilonitrilo polímero o copolímero de aspecto mejorado, caracterizado, porque se incorpora a estos polímeros antes del hilado para llegar a fibras, una pequeña dosis de un compuesto oxacianínico de la fórmula I

10.



15. en la que

R' y R'' significan cada una, un grupo alquílico inferior con 5 átomos de carbono a lo sumo,

R₁ y R₂ significan cada una, un grupo alquílico inferior sustitutivo o no ionógeno sustituido,

20.

no ramificado con 5 átomos de carbono a lo



sumo, y

X significa un anión incoloro.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por la utilización de compuestos de la fórmula I, en la que R', R'', R₁ y R₂ significan cada una el grupo metilo o etilo y X significa el equivalente de un ácido arilsulfónico o del ácido clorhídrico.

3. Procedimiento para la preparación de fibras de acrilonitrilo polímero o copolímero de aspecto mejorado.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de doce hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras,

Madrid, a 22 JUN. 1965.

p.a.

J. P. JAIME ISERN.