



PATENTE DE INVENCION

326259

Br. 18462/65

Memoria Descriptiva

sobre

" Procedimiento para estabilizar composiciones
polímeras".

.=. .=. .=. =.

Solicitante: COURTAULDS LIMITED, entidad inglesa, residente en 18
Hanover Square, Londres, W.1., Inglaterra.

.=. .=. .=. =.

Este invento se refiere a la estabilización
de poliacrilonitrilo y, especialmente a la estabiliza-
ción contra la decoloración por exposición al calor.

5. Por la denominación "poliacrilonitrilo" se
indican, a la vez, homopolímeros de acrilonitrilo y



también copolímeros que contengan por lo menos el 80% en peso de unidades acrilonitrilo. Estos copolímeros pueden ser los productos de copolimerización con acrilonitrilo de otros monómeros tales como estireno, acrilato de metilo, ácido itacónico, ácido metalil sulfónico y sus sales, acetato de vinilo y vinil piridina. Este invento es especialmente aplicable a copolímero que contengan de 90 a 95% en peso de unidades acrilonitrilo.

10. La decoloración térmica del poliacrilonitrilo, se conoce desde hace ya tiempo. La decoloración se cree que es producida por conjugación de enlaces dobles carbono-nitrógeno derivados de los grupos cianuro. Se han propuesto distintos medios para impedir esta decoloración. Entre ellos figuran, por ejemplo, la adición a soluciones polímeras, de agentes reductores que pueden ser de naturaleza inorgánica u orgánica. Se ha comprobado que algunos de los aditivos empleados para evitar la decoloración térmica perturban las demás propiedades del poliacrilonitrilo, por ejemplo, pueden menoscabar la capacidad de tinción.

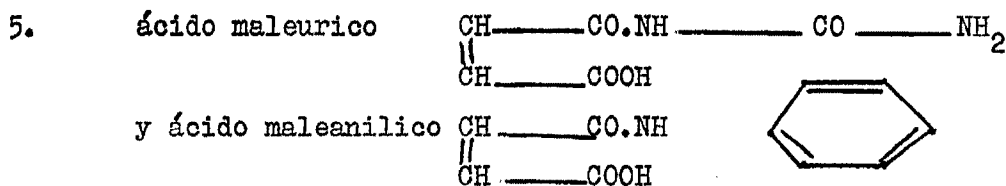
15. Se ha comprobado también que la resistencia del poliacrilonitrilo a la decoloración térmica, puede mejorarse por la presencia de ácido maleámico o un ácido maleámico N-sustituido.

20. Consiguientemente, este invento comprende un artículo de poliacrilonitrilo que contiene un agente estabilizador constituido por ácido maleámico o un ácido maleámico N-sustituido. Los N-sustituyentes de los ácidos maleámicos N-sustituídos, adecuados

25. 30.



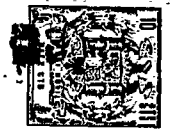
como agentes estabilizadores pueden ser, por ejemplo $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{CO}.\text{NH}_2$, $-\text{CO}.\text{NHR}^1$, $-\text{CO}.\text{NR}^1\text{R}^2$, $-\text{C}_6\text{H}_5$ o $\text{C}_6\text{H}_4\text{R}^1$. Son ejemplos de ácidos maleámicos N-sustituídos susceptibles de emplearse.



- Los artículos de poliacrilonitrilo a los que este invento se refiere, pueden presentar cualquiera de las formas corrientes. Así, por ejemplo, uno de estos artículos puede ser un filamento, una fibra corta, un hilo, un tejido o una película. Estos artículos de poliacrilonitrilo, pueden utilizarse junto partículas constituidas por otro material. Así, por ejemplo una hebra o tejido puede ser una mezcla de fibras de poliacrilonitrilo con otras fibras.
- 10.
- 15.

- El más común de los métodos de aplicación es la adición del agente estabilizador a una solución de filaturas del poliacrilonitrilo. Este método puede emplearse cuando sea adecuado, pero cuando el disolvente es una solución de una sal inorgánica, la adición del agente estabilizador al mismo puede dar lugar a la contaminación del disolvente si se utiliza un procedimiento de re-circulación.
- 20.
- 25.

- Así pues, se prefiere que el agente estabilizador se aplique al poliacrilonitrilo después de formar el artículo. Así, un método de aplicación del agente estabilizador, consiste en sumergir el artículo en una solución del agente, seguido por la eliminación del exceso de licor o líquido del artículo y por el secado. En casos adecua-
- 30.



dos, este procedimiento puede funcionar continuamente. Se prefiere que la impregnación del artículo de poli-acrilonitrilo con la solución del agente estabilizador, se realice antes de secarse el artículo por primera vez desde su producción.

5.

La cantidad de agente estabilizador que se incorpora en el poliacrilonitrilo, puede variar de acuerdo con factores tales como la naturaleza del artículo, el grado de estabilización preciso y el agente estabilizador especial que se use. Normalmente, sin embargo, no es necesario emplear mas del 5% en peso del compuesto en el artículo, aunque puede usarse una cantidad superior, hasta el 10% o mas elevada. Se prefiere emplear una cantidad del orden de 0,2 a 1% en peso.

10.

15.

Con objeto de evitar cambios indeseados en las propiedades de los artículos tratados de acuerdo con este invento, puede ser conveniente aplicar el agente estabilizador en forma neutralizada o parcialmente neutralizada. Este es especialmente el caso cuando el poliacrilonitrilo es teñible con tintes básicos. Se ha comprobado que el tratamiento con agente estabilizador no-neutralizado, afecta considerablemente la captación de tinte, y que el efecto puede mitigarse empleando el agente en una solución que se ha neutralizado parcialmente con hidróxido sódico, u otra base. Debe tenerse presente que este invento incluye artículos de poliacrilonitrilo que contengan las sales de ácido maleámico o ácidos maleámicos N-substituídos.

20.

25.

30.

326259



Los ejemplos siguientes aclaran la incorporación de los agentes estabilizadores de este invento a los artículos de poliacrilonitrilo. En los ejemplos, el grado de decoloración térmica de las fibras se indica en términos de "amarillez de las fibras" que se determina en un colorímetro diferencial Colourmaster, midiendo los valores de reflectancia del rojo (R), verde (G), y azul (B). La amarillez se calcula por la ecuación:

$$\text{Amarillez} = \frac{R - B}{G}$$

5.

10.

EJEMPLO 1.- Un haz de 200 filamentos de 600 deniers de poliacrilonitrilo brillante, se hizo pasar continuamente, antes de secarse después de la producción, a través de un baño que contenía 1% en peso de solución acuosa de ácido maleúrico, que había sido neutralizado a un pH de 4,5, con hidróxido sódico. Después de inmersión en el baño, el haz se fourlardeó hasta el 100% de captación y se secó en una estufa a 80°C.

15.

20.

Una muestra del haz o estopa de poliacrilonitrilo, y una muestra del mismo material que no se había tratado de este modo, se expusieron a una temperatura de 130°C durante 1 hora en una estufa, después de lo cual se determinó la amarillez de las muestras. Se obtuvieron los resultados siguientes.

25.

	<u>Amarillez de la fibra</u>	
	<u>Antes de calentar</u>	<u>Después de calentar</u>
Muestra sin tra tar	0.080	0.35
Muestra tratada	0.083	0.165

30.

EJEMPLO 2



Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1 con excepción de la substitución del ácido maléurico, por ácido maleámico. Se obtuvieron los resultados siguiente:

5. Amarillez de la fibra

	<u>Antes de calentar</u>	<u>Después de calentar</u>
Muestra sin tratar	0.076	0.33
Muestra tratada	0.071	0.225

10. EJEMPLO 3.- Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1, con la excepción de variar el pH de la solución; los resultados son los siguientes:

Amarillez de la fibra

	<u>Antes de calentar</u>	<u>Después de calentar</u>
15. <u>pH</u>		
2	0.090	0.168
7	0.092	0.178

20. EJEMPLO 4.- Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1. con la excepción de que la fibra tratada se había secado antes de ponerse en contacto con la solución que contenía el ácido maléurico. La amarillez de la fibra aumentó de 0,10 a 0,245 al calentar, pero acusó una mejora en comparación con el material no-tratado.

25. EJEMPLO 5.- Se incorporó ácido maléurico en una solución a hilar, constituida por poliacrilonitrilo en una solución acuosa concentrada de sal inorgánica en una cantidad suficiente para dar un contenido de 10% en peso de ácido maléurico sobre la base del peso de poliacrilonitrilo. La solución se sometió a extrusión a través de una hilera de filatura al interior de una solución acuosa

30.

5. diluida de la sal, para formar filamentos de poliácridonitrilo que se estiraron y secaron ensayándose para medir su estabilidad con respecto a la decoloración térmica. Las fibras se calentaron durante 1 hora en una estufa a 130°C y durante ese periodo, la amarillez de la fibra se comprobó que aumentaba de 0,075 a 0,297 en comparación con una amarillez final de la fibra, de 0,35 para la fibra no tratada.

- N O T A .-

10. 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.
15. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Inglaterra, con el número 18462/65 de 3 de mayo de 1.965, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR COMPOSICIONES POLIMERAS", caracterizándose por lo siguiente:
25. 1.- Procedimiento para estabilizar composiciones polímeras, que contengan por lo menos un 80% en peso de unidades de acrilonitrilo caracterizado porque se trata la composición polímera a estabilizar con un agente de estabilización, en cualquier fase de su manufactura tal como después de la polimerización y en estado de disolución, en el momento de hilarse ó extruirse o bien en estado ya conformado.
- 30.

- 8 - 326259

3



2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el baño del agente de estabilización está formado por una disolución de ácido maleámico, ácido maleámico N-sustituido, sus sales alcalinas, ácido maleúrico, ácido maleanílico, quedando finalmente en la composición tratada, de un 0,1 a un 5% en peso del agente de estabilización utilizado, y más específicamente de un 0,2 a un 1% en peso.

3.- "Procedimiento para estabilizar composiciones polímera", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

3 MAY. 1966

Madrid,

COURTAULDS LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI
por Fernando F. Hernández Ruiz