

336291

PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 9856-Sp.



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de
poliacrilonitrilos".

=====

Solicitante:

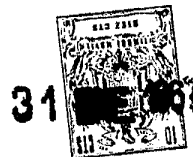
FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad
alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Ale-
mania.

=====

El objeto de la invención es un procedimien-
to para la obtención de copolímeros de acrilonitri-
lo, que poseen una buena afinidad para los coloran-
tes básicos y considerables ventajas en la teñibili-
dad.

5.

- 2 -
336291



Los filamentos y los hilos producidos de homopolímeros y copolímeros de acrilnitrilo con comonomeros neutros tienen una afinidad hacia los colorantes insuficiente para la práctica. Por lo tanto solo se pueden

5. teñir con colorantes básicos y ácidos bajo bastantes dificultades en tonalidades de color oscuro. La razón para ello es la falta o el contenido deficiente de grupos afines al colorante en el polímero. Para evitar estos defectos ya se han hecho varias proposiciones para modificar los polímeros de acrilnitrilo.

10.

Por ejemplo, ya ha propuesto copolimerizar el acrilnitrilo con comonomeros básicos, tales como por ejemplo vinilpiridina y sus derivados. Si bien así se pudo elevar la teñibilidad con colorantes ácidos, se empeoraron sin embargo las demás propiedades de la fibra, tales como el grado de blancura, la termoestabilidad y la teñibilidad con colorantes básicos.

15.

Para aumentar la teñibilidad con colorantes básicos se han preparado componentes mixtos que contienen copolímeros con radicales carboxilo, tales como el ácido acrílico y metacrílico, o bien el ácido itacónico. Sin embargo estos polímeros tienen una tendencia extraordinariamente grande a decolorarse a temperaturas más elevadas.

20.

Mediante la incorporación de comonomeros con radicales sulfo se pudo aumentar la afinidad hacia los colorantes básicos, pero los procedimientos conocidos son, sin embargo, bastante insatisfactorios desde el punto de vista técnico. Los sulfonatos de metalilo sódico y de alilo solo se pueden copolimerizar con acrilnitrilo con

25.

30.

336291

31



- unos rendimientos malos y solamente se incorpora una fracción de los comonomeros empleados en el polímero. Este inconveniente mencionado en último lugar se presenta también en la co-polimerización de acrilnitrilo
5. con derivados acrilamídicos N-monosustituídos que contienen acrilnitrilo con radicales sulfo, tales como la N-acriloiltaurina o el ácido N-acriloil-p-aminofeniltanosulfónico. Además, los ácidos vinilbencenosulfónicos, empleados frecuentemente como comonomeros para el
10. acrilnitrilo, sólo se obtienen con grandes dificultades en escala técnica con pureza suficiente.

- La industria textil precisa ocasionalmente copolímeros de acrilnitrilo con elevado contenido de radicales sulfo cuando, por ejemplo se precisan filamentos
15. con una elevada capacidad de esponjamiento reversible en el agua. Los productos hilados de tales polímeros tienen el inconveniente común de que - debido a su elevado contenido en radicales fuertemente ácidos - poseen valores de saturación así como velocidades de absorción
20. demasiados rápidos para los colorantes básicos. Estas propiedades ofrecen considerables dificultades en la industria del teñido en lo que concierne a la igualdad de los teñidos. Otro inconveniente consiste en que la capacidad de esponjamiento de estos materiales de fibra se reduce mucho después del teñido.
- 25.

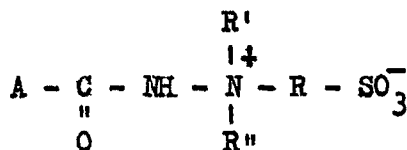
- También se conoce el polimerizar los compuestos con radicales betaínicos o bien sulfobetaínicos, insaturados junto con acrilnitrilo. Los copolímeros no poseen sin embargo una tañibilidad esencialmente superior
30. para los colorantes básicos.

- 4 -
336291



Se ha descubierto ahora que se obtienen copolí-
meros de acrilnitrilo con por lo menos un 70 % de con-
tenido de acrilnitrilo, con una afinidad considerable-
mente superior a los colorantes básicos y ventajosas
propiedades de teñibilidad, con buena termoestabilidad
y reducida tendencia a la formación de gelatina, en bu-
nos rendimientos, si el acrilnitrilo se polimeriza jun-
to con 0,5 hasta 20 % de hidrazidas sustituidas de la
carboxi-sulfobetaina, copolimerizables, insaturadas, en
caso dado con otros comonómeros.

Las hidrazidas sustituidas de la carboxi-sulfo-
betaina, insaturadas, corresponden a la fórmula



en la cual A significa un resto alifático, aromático o
aralifático con un radical insaturado, copolimerizable,
R un resto alquilénico, R' y R'' restos de alquilo infe-
rior, o junto con el nitrógeno cuaternizado un resto he-
terocíclico.

Una ventaja especial del procedimiento es que
los copolímeros de acrilnitrilo o bien los cuerpos ob-
tenidos de ellos, tales como las películas, las fibras
y los hilos, tienen unas propiedades de teñibilidad sor-
prendentes y especialmente favorables. La velocidad de
absorción y el valor de saturación de los colorantes
básicos se puede graduar mediante el pH del baño de te-

356291

31



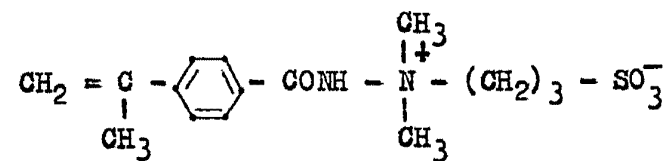
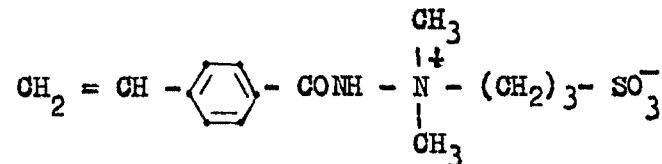
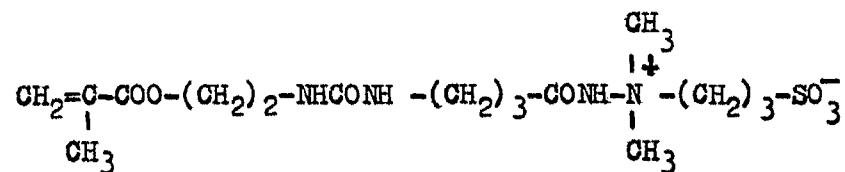
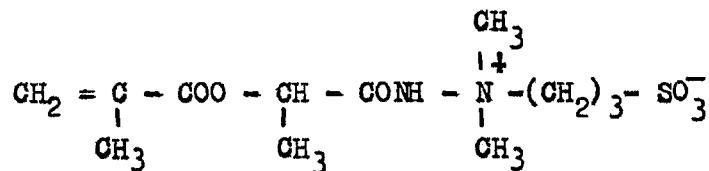
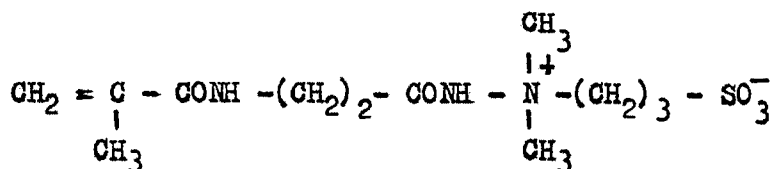
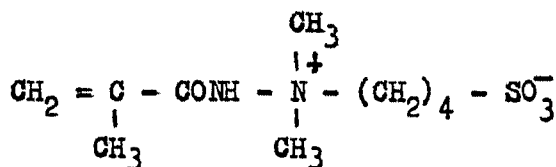
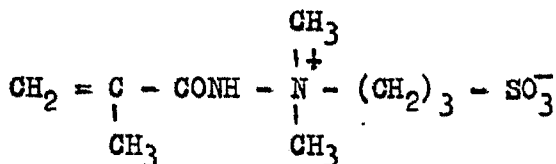
- hido en la zona ácida, o bien se puede desplazar durante el proceso de teñido mediante modificación del pH. Para la técnica del teñido se ofrece así una manera muy favorable para graduar, en los materiales fibrosos con
5. elevado valor de saturación, las condiciones óptimas para un teñido claro u oscuro mediante el pH o bien lograr en los teñidos oscuros una buena uniformidad. Este procedimiento puede facilitar especialmente el sobreteñido y el teñido de tejidos mixtos en tonalidades oscuras
10. de hilos de poliacrilonitrilo en unión con otros tipos de fibras (por ejemplo con lana, empleando colorantes ácidos sobre la lana). Los copolímeros según la presente invención se pueden obtener con facilidad; la polimerización no se afecta por los comómeros y se pueden lograr buenos rendimientos. De ellos se pueden preparar con facilidad soluciones de hilado altamente concentradas, que tengan una tendencia a la gelificación
15. mas reducida, y que se puedan hilar sin dificultad según los procedimientos conocidos. Los comómeros incorporados según la presente invención ejercen un destacado efecto estabilizador contra el desteñido, tanto en solución como también en estado moldeado, a temperaturas más elevadas. Los filamentos y las fibras hiladas tienen, también en un contenido relativamente elevado
20. de copolímeros, unas excelentes propiedades físicas. Tienen una mayor solidez al frote y el comportamiento hidrófilo y antiestático se mantiene también después del teñido.

- Como comómeros con estructuras de hidrazidas
30. sustituidas de la carboxi-sulfobetaina sean mencionados



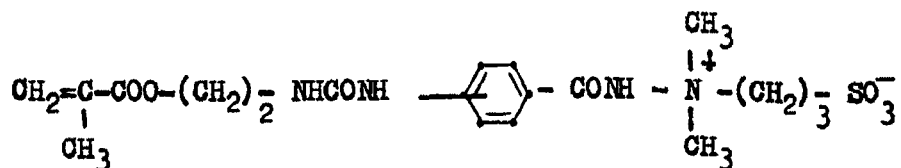
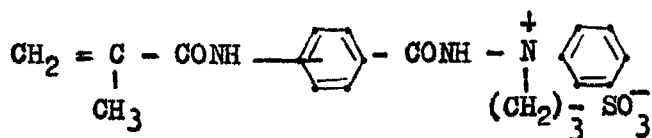
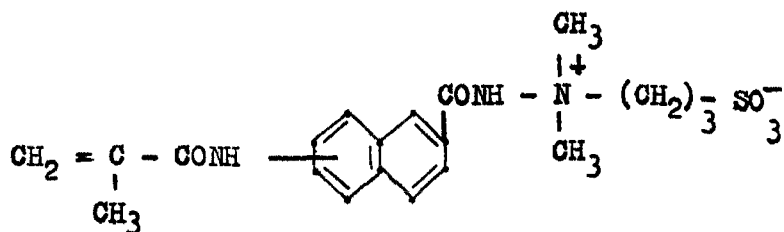
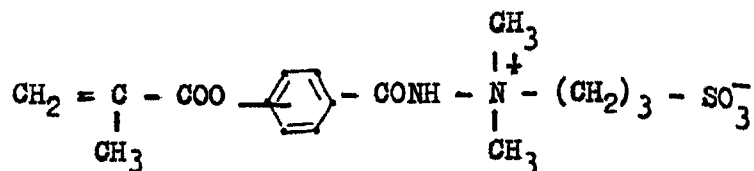
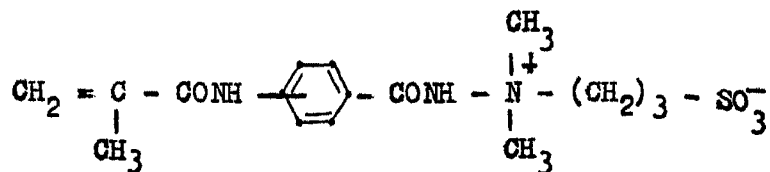
como ejemplo:

336291



336291

31



Según una proposición anterior nuestra, se pueden obtener estos compuestos cuaternizando las hidrazidas del ácido carboxílico N,N-disustituidas, insaturadas, por ejemplo con propano- o butano sulfona. La pre-



- 8 -
336291

paración de las mencionadas hidrazidas del ácido carboxílico es individual; por lo general se pueden preparar mediante reacción de cloruro del ácido carboxílico insaturado con las correspondientes hidrazidas N,N-disustituidas. Las hidrazidas sustituidas de la carboxi-sulfobetaina insaturadas, descritas, son sustancias sólidas, incoloras. La mayoría de ellas se disuelven bien en agua, son aún solubles en metanol y etanol. Se pueden polimerizar con ayuda de catalizadores conocidos preferentemente en un medio acuoso, solas o junto con otros compuestos copolimerizables insaturados.

Los copolímeros con acrilnitrilo según la presente invención contienen de 0,5 hasta 20 %, preferentemente 1 hasta 10 % de los compuestos con radicales de hidrazidas sustituidas de la carboxi-sulfobetaina.

La copolimerización se puede realizar también en presencia de otros compuestos insaturados copolimerizables con acrilnitrilo. Tales comonomeros son, entre otros, el éster del ácido acrílico y metacrílico, el viniléster, el estireno y sus derivados, el cloruro vinílico, el cloruro vinilidénico, los butadienos, el cloropreno, las acrilamidas y metacrilamidas, las cetonas vinilalquílicas, los compuestos divinílicos, el cianuro vinilidénico, además también los comonomeros de carácter básico, tal como vinilpiridina y sus derivados.

Mediante la copolimerización de un tercer copolímero, tal como por ejemplo metacrilato de metilo, acrilato de metilo, vinilacetato o N-terc.butiacrilamida se pueden, bajo circunstancias, mejorar mas aún las propiedades de teñibilidad de las fibras. El contenido de



336291

estos copolímeros en la mezcla puede ascender entre 2 y 10 %.

- La copolimerización del acrilnitrilo con las hidrazidas sustituidas de la carboxi-sulfobetaina y,
5. en caso dado, con ulteriores monómeros, se puede realizar según los procedimientos de polimerización conocidos, por ejemplo en emulsión, dispersión o solución. En la polimerización de emulsión se pueden emplear los emulsionadores conocidos, tales como las sales de los
10. ácidos grasos, los sulfonatos de alquilo o arilo, así como los emulsionadores no ionógenos. La polimerización de solución se puede realizar en soluciones de sal acuosa, concentrada, tal como solución de cloruro de cinc o soluciones de tiocianatos inorgánicos, además en disol-
15. ventos orgánicos, tales como dimetilformamida, dimetilsulfóxido, etilenglicolcarbonato o butilisolactona en presencia de catalizadores formadores de radicales, tales como por ejemplo compuestos azoicos, peróxidos o sistemas Redox, que pueden iniciar la polimerización.
20. Preferentemente se polimeriza sin embargo en solución acuosa, sin la adición de emulsionadores con ayuda de catalizadores formadores de radicales o sistemas de catalizadores. Como tales se pueden emplear por ejemplo el peróxido de hidrógeno, los hidroperóxidos orgánicos,
25. los peróxidos alquílicos, los cetoperóxidos, los acilperóxidos y los persulfatos, además los compuestos azoicos, tal como el azodiisobutironitrilo. Preferentemente se emplean sin embargo los sistemas Redox en general, especialmente a base de compuestos per y compuestos
30. sulfúricos de bajo estado de oxidación. Como compuestos



per se emplean en sistema Redox preferentemente las sales solubles en agua del ácido sulfúrico peroxídico, tal como el persulfato sódico potásico o amónico, pero también son adecuados, entre otros, los perboratos, 5. perfosfatos, percloratos y cloratos. Componentes de reducción muy eficaces son los siguientes compuestos sulfúricos de bajo estado de oxidación: el dióxido de azufre, los hidrosulfitos alcalinos, los persulfitos alcalinos y los tiosulfatos alcalinos, o bien las correspondientes sales amónicas. 10.

Para la preparación de los copolímeros según la presente invención se emplea preferentemente como catalizador un sistema Redox de persulfato potásico o sódico e hidrogenosulfito potásico o sódico o bien piro-sulfito. La cantidad de sistema Redox empleada asciende 15. por regla general a 0,5 hasta 5 %, referido al peso total del monómero. La proporción entre el componente de oxidación y de reducción puede encontrarse entre 4:1 y 1:50, preferentemente entre 1:2 y 1:10. Para la ulterior 20. activación del sistema Redox se pueden agregar pequeñas cantidades (1 - 1000 ppm) de iones de metal pesado en forma de sus sales. Son especialmente eficaces los sulfatos, cloruros o bien nitratos ferrosos y del cobre. Además de las sales empleadas como catalizadores Redox 25. se pueden incluir en el preparado de polimerización otras sales neutras adecuadas, tales como sulfatos alcalinos, fosfatos y otros más. Asimismo se pueden, si se desea, emplear en el procedimiento de la presente invención, sustancias radical-reativas, las así llamadas 30. reguladoras, tales como por ejemplo mercaptanos, además

336291

31



compuestos de carácter formador de complejo, tal como por ejemplo el ácido metafosfórico, el ácido oxálico, el ácido etilendiamintetraacético o sus sales.

- La polimerización se efectúa aquí o bien en
5. forma discontinua o según el procedimiento continuo, en las formas usuales. El agua que sirve como medio de polimerización asciende a aproximadamente 5 - 10 veces la cantidad del monómero empleado. La temperatura de reacción se encuentra entre +10 y +70°C, preferentemente entre +40 hasta +55°C. El pH del medio de reacción se encuentra entre 2 y 6, preferentemente entre pH 2,5 y 4. Para graduar el pH se emplean ácidos inorgánicos fuertes, tales como el ácido sulfúrico o el ácido fosfórico, o bien los ácidos orgánicos fuertes, tales como los ácidos arilsulfónicos. Se polimeriza preferentemente en una atmósfera de gas inerte (por ejemplo nitrógeno) pero también puede transcurrir en presencia de aire. Los copolímeros que se obtienen en forma de grano fino se separan, una vez terminada la polimerización, de la fase líquida mediante filtración o centrifugación, se lavan neutro con agua desmineralizada y se secan bajo presión reducida o en una corriente de aire caliente. Los polímeros preparados para fines de fibras poseen por regla general valores K (según Fikentscher; Química de las Celulosas 13, 1932, pág. 58) entre 75 y 110, preferentemente 80 hasta 90.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Las partes y los porcentajes indicados en la descripción y en los ejemplos siguientes, que explican el procedimiento de la presente invención con más detalle, significan partes en peso y porcentajes en peso, re

30.

336¹²291

31



feridos a la cantidad total, y siempre que no se indique otra cosa.

Ejemplo 1 - 11

5. En un recipiente de reacción de cristal, equipado con agitador, termómetro de contacto, conexión para nitrógeno y refrigerador al reflujo, se prepararon 900 g de agua desmineralizada, se graduó con ácido sulfúrico al 20 % a un pH de 3,5 y una vez expulsado el aire mediante nitrógeno se calentó a 50°C. A continuación se
10. disolvió la cantidad prevista de sulfobetaina insaturada, 70 g de acrilnitrilo y eventualmente un tercer monómero y finalmente se agregaron los catalizadores (persulfato potásico y piro-sulfito sódico), cada vez disueltos en 20 ml de agua. Si fué necesario se corrigió el valor
15. del pH mediante adición de más cantidades de ácido sulfúrico a 3 hasta 3,5.

20. La polimerización se realizó a 50°C bajo una presión de nitrógeno protector (5 - 10 mm Hg) y se interrumpió después de una reacción de 4 horas. El polímero de grano fino precipitado se aisló mediante filtración, se libró del ácido mediante lavado con agua desalada y se secó a 60°C en vacío. Según estas instrucciones se copolimerizaron varios comonómeros de sulfobetaina distintos con acrilnitrilo. Los comonómeros empleados
25. y su proporción (% en peso) en la mezcla del monómero, las cantidades de catalizador, además los rendimientos logrados y los valores K de los polímeros (según Fikentscher, Química de las Celulosas 13, pág. 58, 1932) medidos en solución al 0,5 % de dimetilformamida a 20°C,
30. se indican en la siguiente tabla 1:

336297

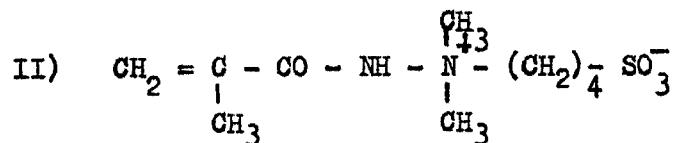
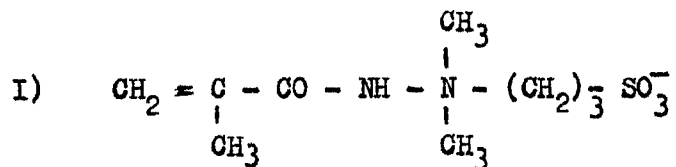


T A B L A I

Ejemplo	Copolímero Denominación +)	% en peso	Catalizadores		Rendimien to	Valor K
			K ₂ S ₂ O ₈ g	Na ₂ S ₂ O ₅ g		
1	I AME	1 5	0,60	1,80	83	85,3
2	I	5	0,55	1,10	81	84,0
3	II AME	1 5	0,55	1,65	85	84,7
4	II	5	0,45	0,90	84	81,5
5	II	10	0,40	0,80	80	83,1
6	III	2,5	0,60	1,20	92	83,9
7	III	5	0,55	1,10	89	85,7
8	III	10	0,55	1,10	87	87,7
9	IV	8	0,55	1,10	89	86,0
10	V	8	0,55	1,10	88	94,8
11	sin (comparación)	0	0,70	1,40	87	88,2

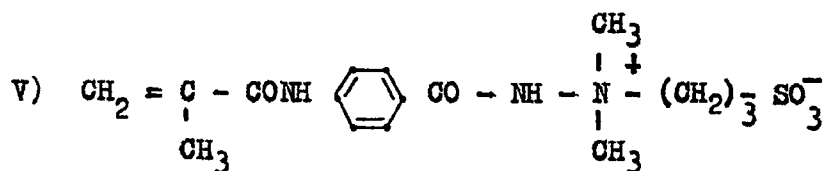
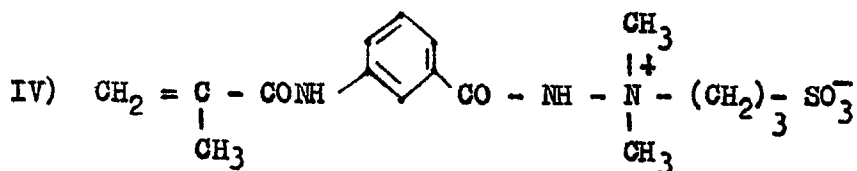
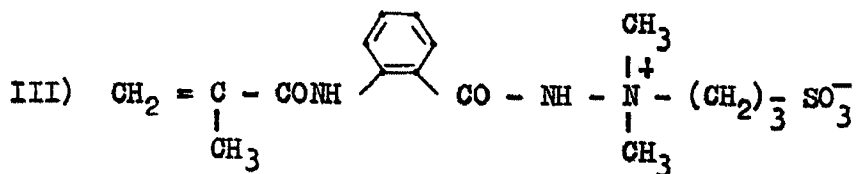
+) AME = Acrilato de metilo

Fórmulas de los copolímeros I - V



336291

31



Para comprobar la tendencia al decoloramiento de los copolímeros según la presente invención, en solución de dimetilformamida a temperaturas elevadas, se recocieron soluciones de polímero al 5 % a 80°C bajo la presencia de aire. Después de 2,4 y 20 horas se determinaron los valores de extinción de las soluciones mediante un fotómetro eléctrico (Tipo Elko III de la firma Zeiss) con una longitud de onda de 470 mμ (Grosor de la célula: 5 cm, solución para comparación: dimetilformamida pura). Los valores medidos se indican en la tabla 2 a continuación.



336291

T A B L A II

<u>Polímero del ejemplo nº.</u>	<u>después de 2</u>	<u>Extinción 4</u>	<u>20 horas</u>
1	0,202	0,250	0,490
2	0,208	0,235	0,503
3	0,215	0,276	0,580
4	0,217	0,330	0,625
5	0,220	0,318	0,590
6	0,188	0,260	0,510
7	0,177	0,257	0,490
8	0,190	0,232	0,463
9	0,198	0,274	0,440
10	0,205	0,285	0,470
11 (Comparación)	0,330	0,518	0,080

Los copolímeros según la presente invención preparados según los ejemplos 1 - 10 contienen radicales ácidos que se pueden determinar exactamente por ejemplo mediante valoración potenciométrica. La determinación se realizó de la manera siguiente: 1 g de polímero se disuelve en 100 ml de dimetilformamida destilada y tratada en un lecho mixto de intercambiadores de iones (Tipo V de Merck). A la solución se le agregan aproximadamente 10 cm³ del mencionado lecho mixto de intercambiadores de iones y se agita durante media hora. A continuación se filtra la solución y 50 ml de la misma se valoran con una solución de KOH

336291 31



n/100-metanólica. Como aparato medidor sirvió un pH-metrómetro de la firma Knick, tipo 52 (electrodo de calomelanos-vidrio). Los valores de medición se indican en la tabla 3 como grupos ácidos miliequivalentes/100 g de polímero (mVal grupo ácido/100 g PM).

5.

La elevada teñibilidad de los mencionados polímeros para los colorantes básicos se puede demostrar fácilmente mediante el teñido de películas. Para esta finalidad se prepararon, de soluciones de aproximadamente un 15 % de dimetilformamida, unas películas con un grosor de aproximadamente 50 μ m. Después de secar unas 24 horas en vacío a 60°C se lavaron las películas con agua caliente hasta dejarlas libres de disolventes y se secaron. Las películas así preparadas se tiñieron con el colorante básico azul Astrozon B (Color Index 2ª ed. Tomo III, nº 42 140) como sigue:

10.

15.

La composición del baño de teñido:

100 ml de solución de azul Astrazon	(1 g/l)
1 ml de ácido acético	(30 g/l)
0,3 ml de acetato sódico	(40 g/l)

20.

El colorante se disuelve en agua hirviendo, a continuación se filtra y se mide en caliente. A 80°C de temperatura del colorante se agregan aproximadamente 0,5 - 1 g de película y después de alcanzarse la temperatura de ebullición se tiñe durante una hora. La película teñida se lavó bien con agua y se secó.

25.

Para determinar cuantitativamente la cantidad de colorante absorbida se disolvieron cuidadosamente las películas teñidas en dimetilformamida que contenía

336291

5. 1 g/l de ácido sulfúrico. La determinación se efectuó mediante medición de la extinción en una longitud de onda de 625 m μ (Máximo de absorción del colorante) con ayuda de fotómetro espectral y una curva de graduación (extinción - g/l de colorante).

La tabla 3 a continuación contiene los resultados de la medición (g de colorante x 100 f/película).

T A B L A III

Polímero del ejemplo nº	<u>mVal radical ácido</u> 100 g polímero	<u>g colorante</u> <u>g película</u> x 100
1	5,4	0,73
2	20,8	2,76
3	5,8	0,77
4	21,5	2,92
5	38,0	8,74
6	9,3	1,02
7	16,7	1,60
8	34,6	6,41
9	25,2	3,68
10	26,8	4,16
11	2,2	0,24

10. Se puede demostrar la teñibilidad en dependencia del pH teñiendo las películas del mismo polímero en baños de teñido con distintos valores del pH. Se teñieron películas del polímero Nº 9 cada vez en 100 ml de soluciones B de azul de astrazón al 0,16 % a distintos valores del pH, ajustándose los valores pH como sigue:

336291



pH	1,5	} con H ₂ SO ₄ al 10 %
	2,0	
	2,5	
	3,0	
	3,5	
	4,0	} con CH ₃ COOH al 3 %
	5,0	
	6,0	con soluciones de CH ₃ COONa al 4 %

Los teñidos y la determinación de la cantidad de colorante absorbida se efectuaron como arriba descrito. Los valores de las mediciones están resumidos en la tabla 4.

T A B L A IV

Valor pH	$\frac{\text{g Colorante}}{\text{g Película}} \times 100$
1,5	0,21
2,0	0,37
2,5	0,71
3,0	1,23
3,5	2,87
4,0	3,58
5,0	3,71
6,0	3,80

5.

N O T A

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 de-



336291

talle en cuanto no alteren su principio fundamental.

También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania, con fecha 2 de febrero de 1966, No. F 48 319 IVa/39c; aco

- 5. giéndose 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 LA OBTENCION DE POLIACRILONITRILOS"; caracterizándose por lo siguiente:

1a.- "Procedimiento para la obtención de poliacrilonitrilos", de buena teñibilidad con por lo menos un 70 % de acrilonitrilo ligado por copolimerización de acrilonitrilo con compuestos insaturados que contienen radicales de sulfobetaina, caracterizado por que el acrilonitrilo, en caso dado en presencia de otros monómeros copolimerizables, se polimeriza con 0,5 a 20 %, referidos al monómero a polimerizar, de una hidrazida sustituida de la carboxi-sulfobetaina de fórmula

20.



en la cual A significa un resto alifático, aromático o aralifático con un radical insaturado copolimerizable, R un resto de alquileo, R' y R'' restos de alquilo inferior, o junto con el nitrógeno cuaternizado un resto heterocíclico.

25.



- 20 -

33629

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como componente comonomero se emplean metacrilamido-N-(o-, m-, p- fenil)-carboxi-N,N-dimetilhidrazida de la sulfobetaina.

5. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque como ulterior comonomero se emplea acrilato de metilo o acetato de vinilo.

10. 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-3, caracterizados porque la polimerización se efectúa en medio acuoso con valores del pH entre 2 y 6 con sistemas Redox a base de persulfato y compuestos sulfuricos de bajo grado de oxidación, en caso dado en presencia de reducidas cantidades de iones de metal pesado.

15. 5ª.- "Procedimiento para la obtención de poli-acrilonitrilos", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 20 hojas escritas a máquina por una sola cara.

20.

Madrid

31 DE 1931

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
J. GOMEZ ACUÑO Y MODET
p. p. Firmador: A. GARCIA BRAVO