

407847

HOE 71/F 284



1972

PATENTE DE INVENCION

a favor de

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT vormals Meister Lucius & Brünning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt/Main (Republica Federal Alemana) por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE HILOS Y FIBRAS INJERTOS DE POLIACRILONITRILLO Y MODACRILONITRILLO"

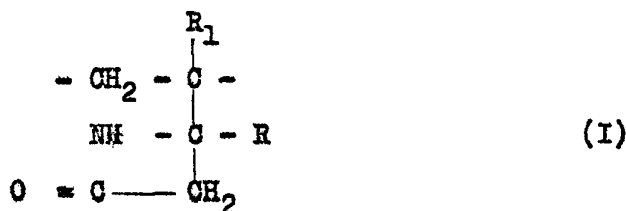
Memoria Descriptiva

Los hilos y fibras de poliacrilonitrilo lineal y de copolimerizados lineales del acrilonitrilo poseen toda una serie de excelentes propiedades textiles. Ahora bien, según la finalidad de empleo se conocen también inconvenientes de estas fibras, tales como, por ejemplo, hidrofilia demasiado pequeña, carga electrostática demasiado alta, inflamabilidad demasiado fácil y/o una oleofilia demasiado alta. Se ha intentado mejorar los hilos y fibras de copolímeros de acrilonitrilo, para lo que, por ejemplo, se injertaban



10 polímeros de otras clases con ayuda de una radiación rica
en energía. Ahora bien, en tal radiación se produce muy fá-
cilmente un deterioro del polímero, que se pone amarillo.
Es conocido asimismo el producir mediante la reacción de
15 copolímeros apropiados puntos reactivos en las moléculas
de la cadena, en los que a continuación es posible injer-
tar moléculas de otras clases.

Ha sido propuesto ya el producir copolímeros de
acrilonitrilo que, además de los sillares básicos de acri-
lonitrilo, contengan en la cadena del polímero también si-
llares básicos de acetidinona de la fórmula general (I)
20

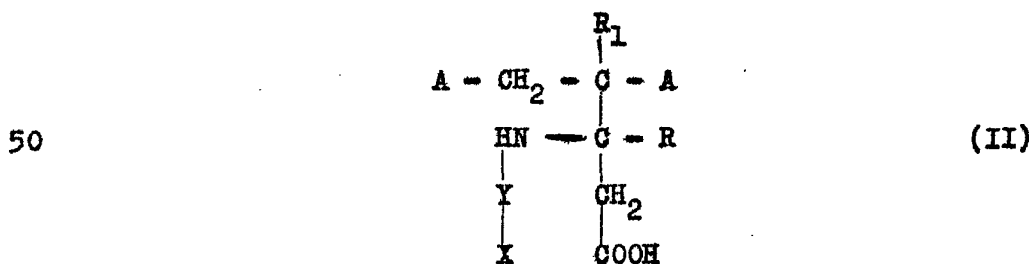


25 En ella significan R y $R_1 = H$ o CH_3 . Mediante un calentamien-
to de estos polímeros en vapor saturado a 130 - 150° C, se
pueden reticular los correspondientes copolímeros de acri-
lonitrilo en presencia de catalizadores ácidos de reticulación,
por medio de una reacción de transamidación.

30 Se ha descubierto que la reacción de reticulación
puede ser desecha en favor de una reacción de injerto. Si
copolímeros de acrilonitrilo que contienen sillares básicos
de acetidinona de la fórmula general (I) se calientan a tem-
peraturas de por encima de 100° C en presencia de compuestos



35 orgánico dotados de al menos un grupo ácido en la molécula, apto para formar amidas, y en ausencia de catalizadores ácidos, entonces se produce preferentemente un injerto de estos compuestos orgánicos en la cadena básica del polímero. Si como componente de injerto se elige un polímero u oligó-
40 mero con grupos ácidos en la molécula, entonces se pueden obtener hilos o fibras de copolímeros de acrilonitrilo-vinilacetidinona con cadenas laterales injertadas. Es posible conferir adicionalmente a los hilos o fibras propiedades especiales. Los hilos o fibras de copolímeros de acrilonitrilo-acetidinona que han sido injertados con polímeros u oligómeros,
45 presentan una estructura química conforme a la fórmula general (II)



55 en la que R y R₁ son H o CH₃, significando A las cadenas básicas del polímero de acrilonitrilo o modacrilonitrilo, Y un radical ácido tal como, por ejemplo, -CO- o -SO₂, y X el radical de un polímero u oligómero.

La producción de hilos y fibras de polímeros injertados de acrilonitrilo y modacrilo conforme al invento, consiste en que el compuesto orgánico a injertar, con preferencia



60 un polímero u oligómero con grupos ácidos, o bien se agrega
a la solución de hilatura, o preferentemente se aplica so-
bre los hilos terminados, ligándose al polímero básico me-
diante un siguiente tratamiento térmico de los hilos hila-
dos. Esta reacción puede tener lugar de manera especialmen-
65 te ventajosa durante la fijación por vapor saturado o calor
húmedo, tal como ha sido descrita ya en la DOS nº 2.021.555.

Los hilos y fibras conforme al invento consisten
en copolímeros de poliacrilonitrilo o polímeros de modacri-
lonitrilo, en cuya cadena básica se ha injertado, a través
70 de un grupo ácido, un compuesto orgánico, con preferencia un
segundo homo o copolímero.

Como copolímeros de poliacrilonitrilo se entienden
aquí copolímeros del acrilonitrilo, que al menos en un 85 %
consisten en acrilonitrilo, y en hasta 15 % en peso con res-
75 pecto al polímero, en 4-vinilacetidinonas y otros comónome-
ros, por ejemplo, éster metil o etilacrílico, éster metil o
etilmacrílico, éster metil o etilcrotónico, ester dimetil
o dietilmaléico, ácido alilsulfónico o sus sales sódicas o
potásicas, ácido metalilsulfónico, metalilsulfonato sódico
o potásico, ácido estiroilsulfónico o respectivamente su sal
80 sódica o potásica, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, clo-
ruro de vinilideno, cianuro de vinilideno, metilvinilcetona,
acrilamida, N-t-butilacrilamida, α -cloroacrilonitrilo, és-
ter acrilodimetilamino-etílico y/o vinilpiridina.



- 85 Como polímeros de modacrilonitrilo se entiende polímeros que consisten por lo menos en 35 % de acrilonitrilo y en hasta 65 % en peso de 4-vinilacetidinonas y otros como números usuales, tales como, por ejemplo, los enumerados más arriba.
- 90 Para la obtención de cadenas laterales injertas de polímeros son apropiados polímeros, copolímeros u oligómeros que contengan grupos ácidos libres, tales como, por ejemplo, grupos de ácido carboxílico, de ácido sulfónico o de ácido fosfórico. Los compuestos correspondientes se pueden obtener, por ejemplo, mediante la copolimerización correspondiente o por una reacción análoga a la polimerización.
- 95 Polímeros u oligómeros apropiados son, por ejemplo, el ácido poliacrílico, el ácido polimetacrílico, copolímeros de cloruro de vinilo o de cloruro de vinilideno con ácido acrílico o ácido metacrílico, copolímeros de politetrafluoretileno con ácido acrílico, ácido poliestirolsulfónico, o ácidos carboxílicos o sulfónicos esterificados con poliglicoles.
- 100 El enlace de los polímeros de injerto en la cadena básica del copolímero de poliacrilonitrilo mediante la reacción de transamidación con el anillo de acetidinona, tiene lugar por lo general a temperaturas superiores a 100° C y se lleva a cabo de manera especialmente ventajosa durante la fijación de las fibras, especialmente en vapor saturado de 130 - 150° C.
- 105 La mezcla de los compuestos a injertar, con los



110 polímeros básicos, se puede efectuar, bien sea agregando a la solución de hilatura los compuestos a injertar, o bien, en una forma preferente de realización, aplicándolos como líquido o en forma disuelta sobre la fibra terminada.

115 Los hilos y fibras conforme al invento presentan propiedades distintas, según los polímeros de injerto empleados. Así, por ejemplo, empleando ácido poliacrílico, y especialmente aplicando productos neutralizados parcialmente con bases metálicas, se pueden conseguir una antiestática permanente de las fibras. Con la utilización de copolímeros de 120 cloruro de vinilideno y ácido acrílico, se reduce la combustibilidad de las fibras, o mediante la aplicación de compuestos fluorados en copolimerizados, por ejemplo, con ácido acrílico, se puede alcanzar una acción repelente de la suciedad. Es evidente que mezclando los diversos polímeros de injerto 125 se pueden combinar también entre sí las propiedades más diversas. Mediante la elección de compuestos orgánicos apropiados, que tienen que contener en la molécula por lo menos un grupo ácido capaz de formar amidas, es posible adaptar las propiedades de las fibras de copolimerizados de acrilonitrilo exactamente a los fines de utilización deseados. 130

Condiciones de reacción especialmente favorables para el injerto se obtienen cuando se emplean polímeros básicos con contenidos de 4-vinil-acetidinona de entre 10 y 25 % en peso con relación al polímero básico.



135 En el enlace de los compuestos a injertar, prefe-
rentemente los polímeros de injerto, a la cadena básica por
medio de un tratamiento térmico de las fibras correspondien-
tes, pueden tener lugar también, en una acción suficientemen-
te alta y larga del calor, una reticulación adicional de la
140 cadena básica conforme a la DOS nº 2.021.555, de modo que en-
tonces los hilos o fibras conforme al invento están dotados
adicionalmente también de un módulo caliente-húmedo elevado.

El objeto del invento será explicado a continua-
ción con más detalle a base de ejemplos especiales.

145 Ejemplo 1

Se preparó un copolímero consistente en 80 % de
acrilonitrilo y 20% de 4-vinilacetidinona-2. La obtención
de este polímero tuvo lugar mediante una polimerización con-
tinua de precipitado en suspensión con un sistema cataliza-
150 dor a base de $K_2S_2O_8/Na_2S_2O_5$ y un catalizador de una sal fe-
rrosa. Con relación a la totalidad del monómero, se eligie-
ron 0,25 % de $K_2S_2O_8$ y 1 % de $Na_2S_2O_5$, ajustándose con ello
un valor K según Fikentscher de 84. La polimerización se lle-
vó a cabo a 55± 0 y con un valor pH de 3. El polímero obte-
155 nido se lavó, se secó y a continuación se hiló en húmedo a
partir de una solución al 23 % en dimetilformamida, en un ba-
ño de precipitación a base de 65 % de dimetilformamida y 35%
de agua. Después de lavar y estirar los hilos, se prepararon
con una solución acuosa que contenía 10 % de ácido poliacrí-



160 lico y que estaba neutralizada en un 50 % con NaOH, impreg-
nándolos con ella. Estos hilos fueron secados y a continua-
ción se vaporizaron durante 30 minutos a 140º C.

Los hilos obtenidos fueron ensayados en cuanto a
sus propiedades electroestáticas, mediante medición de su
165 resistencia eléctrica. Para tener una comparación con un po-
liacrilonitrilo tradicional, se prepararon de manera análo-
ga fibras a partir de un polímero consistente en 95 % de
acrilonitrilo y 5 % de éster metílico del ácido acrílico,
preparándose con la misma solución. La resistencia eléctri-
170 ca de estos hilos se determinó antes y después de un lavado
fino. A este particular se obtuvieron los resultados siguien-
tes:

| | Resistencia eléc- trica antes del lavado, en Ω | Resistencia eléc- trica despues del lavado, en Ω |
|-------------------------------|---|---|
| 175 Fibra conforme al invento | $9,0 \times 10^8$ | $8,8 \times 10^9$ |
| Fibra comparativa | $9,1 \times 10^8$ | $4,7 \times 10^{11}$ |

La medición de las resistencia se efectuó a 23º C
y 47 % de humedad relativa del aire.

180 La medición de las resistencias se efectuó en 100
hilos con un título de dtex 123 f 51. Para ello se arrollaron
los hilos sobre dos electrodos de latón dorados, entre los
que se midió la resistencia.

Una fibra exenta de todo tratamiento, posee una re-



185 sistencia eléctrica de $1 \times 10^{12} \Omega$.

La recopilación de la tabla demuestra claramente que las propiedades electrostáticas en las fibras modificadas con 4-vinilacetidinona-2 e injertadas con ácido poliacrílico están mejoradas considerablemente, incluso después de un lavado.

190 Ejemplo 2

Se elaboraron hilos conforme al ejemplo 1, si bien tuvo lugar una preparación de las fibras con una solución acuosa de ácido poliacrílico al 10%, neutralizada al 80% con NaOH. Estas fibras tenían antes del lavado una resistencia (medida conforme al ejemplo 1) de $1,0 \times 10^8$, y después del lavado, de $6,0 \times 10^8 \Omega$. Esto significa que en otra neutralización del ácido poliacrílico, éste quedó injertado asimismo, si bien a base de la concentración más alta de iones proporciona una nueva mejora de las propiedades electrostáticas.

200 Ejemplo 3

El copolímero correspondiente al ejemplo 1 fué disuelto en dimetilformamida para obtener una solución al 25%. Esta solución de hilatura se extruyó a aproximadamente 100°C a través de una tobera de 18 agujeros en un pozo de hilatura en seco, en el que se insufló aire de aproximadamente 220°C. Los hilos obtenidos se embobinaron con un contenido residual de aproximadamente 10 % de dimetilformamida, y a continuación se estiraron en agua caliente, y se lavaron con agua para eli-



1972

210 minar el disolvente restante. Los hilos obtenidos fueron preparados con una solución acuosa al 10% de un ácido de alcohol graso-poliglicoléter-oxicarboxílico. La fijación se realizó de manera análoga al ejemplo 1.

215 El ácido de alcohol graso-poliglicoléter-oxicarboxílico de este ejemplo fué obtenido mediante las reacciones siguientes. Un oxetilato de alcohol graso de coco, obtenido mediante la reacción de alcoholes grasos de coco con 5 moles de óxido de etileno (Genapol C 050), fué transformado mediante la adición de sodio en el alcoholato sódico. Mediante la reacción de este compuesto con una sal sódica del ácido cloroacético y acidulado a continuación, se obtiene el compuesto deseado.

220

Las resistencias de las fibras así injertadas ascendieron antes del lavado a $1,2 \times 10^8$, y después del lavado, a $1,1 \times 10^9 \Omega$.

225 Ejemplo 4

Conforme al ejemplo 3 se preparó una solución de hilatura, pero a la que además se le agregaron 10% con relación al polímero empleado del poliéster ácido citado en el Ejemplo 3. El tratamiento ulterior tuvo lugar de manera análoga al ejemplo 3, si bien prescindiéndose de una preparación adicional ulterior. Los hilos obtenidos presentaron una resistencia de 5×10^8 antes del lavado, y de $4 \times 10^9 \Omega$ después del lavado.

230

Ejemplo 5



235 Conforme al ejemplo 1 se produjeron hilos a partir de un copolímero con 20 % de 4-vinilacetidinona-2 y 80% de acrilonitrilo, hilos que fueron preparados con una solución al 10 % de un polímero de 50 % de cloruro de vinilideno y 50 % de ácido acrílico en tetrahidrofurano, sometién-
240 después a otro tratamiento conforme al ejemplo 1 para injertar el polímero.

El polímero de cloruro de vinilideno y ácido acrílico se obtuvo de la manera siguiente:

A una solución de

245 130 ml de agua destilada
 120 ml de metanol
 1,12 g de acetato sódico x 3H₂O
 0,25 g de peroxidisulfato potásico
 1,00 g de disulfito sódico
250 0,0032 g de $[(NH_4)_2Fe](SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

se le agregaron gota a gota, a 30^o C y agitando vigorosamente, las soluciones siguientes en el transcurso de una hora:

1. Una mezcla de 60 g de ácido acrílico y 60 g de cloruro de vinilideno,
- 255 2. 0,250 g de peroxidisulfato potásico disueltos en una mezcla de 50 ml de agua destilada y 10 ml de metanol,
3. 1,00 g de disulfito sódico disuelto en una mezcla de 50 ml de agua destilada y 10 ml de metanol.



260 Al cabo de 3 horas se extrae mediante filtración el polímero formado, se lava con agua y metanol y se seca a 60° C y 200 Torr.

Se obtuvieron 86 g de polímero con un contenido de cloro de 30 % en peso.

265 Las fibras modificadas en este polímero mostraron una protección manifiesta contra las llamas, frente a fibras no modificadas. En un test comparativo en un comprobador de arco conforme a la norma DIN nº 54331, las fibras producidas de acuerdo con este ejemplo se quemaron exclusivamente hasta aproximadamente 90%, mientras que una fibra comparativa sin modificar se quemó totalmente hasta 180%.

270

Ejemplo 6

Se preparó una solución de hilatura conforme al ejemplo 1, con un copolímero de 80% de acrilonitrilo y 20% de 4-vinilacetidinona, a la que se agregaron 10 %, con relación al polímero empleado, de un copolímero a base de 50% de cloruro de vinilideno y 50 % de ácido acrílico conforme al ejemplo 5. Esta solución se hiló según el ejemplo 1. Para su tratamiento ulterior, los hilos fueron preparados exclusivamente con agua, si bien el tratamiento térmico para injertar el polímero se llevó entonces no obstante de manera análoga al ejemplo 1. Los hilos obtenidos mostraron un comportamiento de combustión de acuerdo con el de los hilos conforme al ejemplo 5.

280



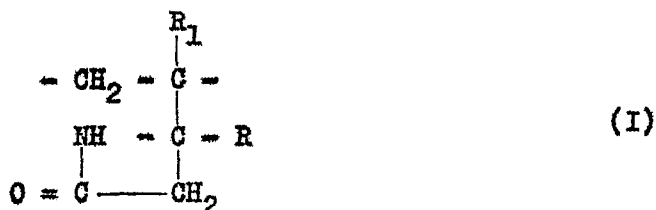
1972

285 Esta patente de invención se corresponde a la de-
positada en Alemania (Republica Federal Alemana) con el núm
P 21 53 478.1 y tiene la prioridad de fecha 27 octubre 1971
por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Es-
tututo sobre la Propiedad Industrial y del artículo 4º del
290 Convenio de la Unión de Paris.

REIVINDICACIONES

1).- Procedimiento para la obtención de hilos y fi-
bras injertos de poliacrilonitrilo y modacrilonitrilo, carac-
terizado porque, como polímeros básicos de las fibras o hilos,
295 se emplean copolímeros lineales de acrilonitrilo o modacrilo-
nitrilo, que además de sillares básicos de acrilonitrilo, con-
tienen en la cadena sillares básicos de acetidinona de la fór-
mula general (I)

300



305

en la que R y R₁ significan H o CH₃, y porque como sustancias
a injertar hallan aplicación compuestos orgánicos que contie-
nen en la molécula al menos un grupo ácido capaz de formar
amidas, teniendo lugar el injerto de estos compuestos en los
polímeros básicos mediante un tratamiento térmico a tempera-
turas de casi siempre más de 100º C.



1972

310 2).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero básico contiene en la cadena aproximadamente 10 - 25, con preferencia aproximadamente 20 % en peso, con relación a la cantidad total de polímero básico, de sillares básicos de acetidinona de la fórmula general (I), y porque el injerto se realiza por medio de una fijación por vapor saturado o calor húmedo a unos 130 - 150º C.

320 3).- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque los compuestos a injertar se agregan a la solución de hilaturas del polímero básico, mientras que la reacción de injerto tiene lugar mediante un tratamiento térmico de los hilos terminados de hilar.

325 4).- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque los compuestos a injertar se aplican sobre los hilos o fibras hilados, consistentes en los polímeros básicos conforme al invento, y porque el injerto tiene lugar por medio de un tratamiento térmico siguiente.

330 5).- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como compuestos a injertar se emplean polímeros u oligómeros, que contiene al menos un grupo ácido capaz de formar amidas.

6).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque como polímeros u oligómeros a injertar se emplean ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico



335 co o copolímeros de estos compuestos con cloruro de vinilo,
cloruro de vinilideno o compuestos de politetrafluoretileno,
o ácido poliestirolsulfónico, así como ácidos oxicarboxí-
licos esterificados con poliglicoles, o bien los correspon-
dientes compuestos parcialmente neutralizados con hidróxidos
metálicos.

340 7).- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE HILOS Y
FIBRAS DE INJERTOS DE POLIACRILONITRILO Y MODACRILONITRILO"

Esta memoria consta de 15 hojas foliadas y mecano-
grafiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 21 de octubre de 1.972