



422631

PATENTE DE INTRODUCCION

Case No 24.813

Int. Cl.:	D01C, C08K

# Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR POLIMEROS QUE CONTIENEN HALOGENO.

=====

*Solicitante:* AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana, residente en Berdan Avenue Township of Wayne, Estado de New Jersey, EE. UU. de A.

=====

La presente invención se relaciona con un procedimiento que comprende la producción de fibras de polímero de acrilonitrilo retardadoras del fuego. Más particularmente, la presente invención se relaciona con una nueva tecnología en donde ciertos compuestos de estaño orgánico se

5

**POOR  
QUALITY**



incorporan en fibras de polímero de acrilonitrilo que contienen átomos de bromo o cloro combinados cuando dichos polímeros se hilan en húmedo a partir de soluciones de sal acuosas de los mismos.

5 Como se conoce bien, los polímeros de acrilonitrilo pueden hilarse para formar fibras sometiendo a extrusión una solución de dicho polímero a través de orificios de hiladores en un medio coagulante o solidificante donde el solvente se elimina del material sometido a extrusión para formar las fibras. El procedimiento de hilado también incluye tales etapas subsiguientes como lavado para liberar las fibras nacientes del resto del solvente, estirando para orientar las moléculas del polímero en las 10 fibras, aflojando las fibras estiradas para aliviar esfuerzos introducidos en el estiramiento y secado de las fibras lavadas y, opcionalmente, rizal, pudiendo estas etapas subsiguientes realizarse en cualquiera de diversas sucesiones de procedimiento. Durante tales procedimientos de hilado, las 15 fibras de polímero de acrilonitrilo son expuestas a elevadas temperaturas y a la presencia de agua. Solventes orgánicos, tales como dimetilformamida y dimetilacetamida, pueden utilizarse para formar las soluciones de polímeros de acrilonitrilo hacer hilados, en cuyo caso las soluciones pueden extruirse en un gas caliente, tal como aire caliente, para formar 20 fibras mediante la evaporación de solvente por el procedimiento de hilado en seco o las soluciones pueden extruirse en agua de líquido acuoso para formar fibras lixivando el solvente mediante el procedimiento de hilado en húmedo. Solventes de sal acuosos concentrados, tal como soluciones acuosas concentradas de sales como cloruro de cinc, tiocianato de sodio, 25 tiocianato de calcio, bromuro de litio, etc., también pueden utilizarse para formar las soluciones de polímeros de acrilonitrilo hacer hilados, en cuyo caso las soluciones se hilan en húmedo sometiéndolas a extrusión en agua o soluciones acuosas diluídas de las mismas sales en donde la sal es separada por lixiviación de la fibra naciente para formar un gel húmedo.

30 También es conocido el incorporar aditivos en fibras



de polímeros de acrilonitrilo durante la producción para diversos propósitos. Una de las maneras generalmente preferidas para llevar esto a cabo es incorporar el aditivo en la solución de polímero de acrilonitrilo antes de la extrusión. Dependiendo del solvente utilizado, si es un solvente orgánico o un solvente de sal acuoso concentrado, pueden ocurrir diversos tipos de comportamiento cuando el aditivo es incorporado en solventes de polímero de todo uso, ciertos aditivos son solubles, en todos los solventes de polímero, ciertos aditivos pueden ser solubles en algunos e insolubles en otros solventes de polímero, ciertos aditivos pueden reaccionar con algunos y ser inertes con otros solventes, etc. De acuerdo con la presente invención, como se explicará más adelante, en donde ésteres de dialquilestaño son arriesgados a la solución de polímero de acrilonitrilo antes de la extrusión, es esencial para obtener todos los resultados deseados, que el solvente de polímero de acrilonitrilo sea un solvente de sal acuoso concentrado y que se utilice el procedimiento de hilado en húmedo.

De manera de mejorar la retardación al fuego de las fibras de polímero de acrilonitrilo, es conocido el hecho de incorporar átomos combinados de bromo o cloro en dichas fibras. Diversas formas, todas las cuales son utilizables con la presente invención se utilizan corrientemente. En una forma, compuestos aditivos que contienen átomos de bromo o cloro, tales como fosfato de tris-2,3-dibromopropilo, hidrocarburos de parafina clorados, látex de polivinilcloruro, polibromociclohexano, etc. son agregados a las soluciones de hilado de polímero de acrilonitrilo antes de la extrusión para formar fibras. En otro forma, monómeros etilénicamente insaturados que contienen bromo o cloro, tales como cloruro de vinilo, bromuro de vinilo, cloruro de vinilideno, bromuro de alilo, dibromostireno, bromuro de vinilideno, etc. son copolimerizados con el acrilonitrilo para combinar químicamente la retardación al fuego con el acrilonitrilo.

Los estabilizantes propuestos por el arte anterior,



aditivos para soluciones de polímeros de acrilonitrilo que contienen halógeno para la producción de fibras son ya sea solubles o insolubles en el solvente de polímero elegido. Si bien existen muchos estabilizantes apropiados que son solubles en los solventes orgánicos, ninguno es soluble en los solventes de sal de Rein acuosos inorgánicos. Generalmente, aditivos que son solubles en sales de Rein acuosas son también solubles en agua y, por lo tanto, inservibles en las fibras sintéticas debido a los procedimientos de tejido y lavado. Otra desventaja con relación a los estabilizantes que son solubles en solventes orgánicos es que tienden a dejar la fibra durante las etapas de tratamiento.

El problema de pérdida en el procedimiento del estabilizante es uno muy serio. Hasta el presente, se ha propuesto utilizar estabilizantes de estaño orgánico que son completamente insolubles en los solventes orgánicos como así también los solventes acuosos inorgánicos. Esto se ha obtenido moliendo el estabilizante para formar un polvo fino y luego dispersando el polvo insoluble en la solución de hilado de la misma manera que agentes delustrantes tal como  $TiO_2$  serían convencionalmente agregados. Como resultado, si bien no ocurren pérdidas del estabilizante, las fibras producidas han sido seriamente delustradas como en el caso de  $TiO_2$ . Un método conocido para aliviar, hasta cierto grado, esta deficiencia levemente ha sido mezclar las fibras estabilizadas con fibras no estabilizadas. Es improbable, sin embargo, que la parte estabilizante de una mezcla de fibras tienda a extender su efecto a la mezcla total como en el caso de fibras retardadoras del fuego, ya que no existe una descomposición y migración de aditivo durante la descoloración de fibras debido a la luz y el calor.

La tecnología requerida para producir fibras brillantes y lustrosas del tipo descrito sin pérdidas significativas durante su producción no ha sido, hasta la fecha, obtenible para uso con cualquiera de los solventes conocidos para polímeros de acrilonitrilo. Sería muy deseable.



5 por lo tanto, que se hallase un método que permitiese que tales fibras -- fueran hechas a partir de por lo menos un sistema solvente. Los solventes acuosos inorgánicos son preferidos debido a las dificultades de eliminar -- solventes orgánicos de los filamentos extruídos. Los solventes de sal Rein inorgánicos también son menos costosos que los solventes orgánicos.

10 De acuerdo con la presente invención, fibras que -- contienen halógeno, tales como aquellas derivadas de acrilonitrilo y con monómero etilénicamente insaturado que contiene halógeno, son estabiliza- das contra deterioro y descoloración provocados por el calor y la luz di-- solviendo el polímero en un solvente acuoso, tal como cloruro de cinc acuo- so, tiocianato de sodio, etc., mezclando con el mismo compuestos de di-- butilestaño insolubles líquidos. El compuesto de estaño reacciona con el sol- vente del polímero para formar un sólido dispersado muy finamente que -- tiende a permanecer con el polímero durante el hilado en húmedo subsi- - guiente de la solución polímera para formar filamentos.

15 Solventes orgánicos para polímeros de acrilonitrilo no son apropiados para la presente invención dado que los compuestos de estaño empleados para el propósito de la presente invención son solubles en los solventes orgánicos.

20 Los solventes acuosos que son útiles incluyen cloru- ro de cinc, los diversos tiocianatos tales como de calcio, sodio, bromuro de litio, mezclas de sales de la así denominada serie "liotrópica" y otros reconocidos en el arte, como han sido dado a conocer en las patentes esta- dounidenses N<sup>os</sup>. 2.140.921; 2.425.192; 2.648.592; 2.648.593; - - - 25 2.648.646; 2.648.648; 2.648.649 y 2.949.435. Preferiblemente, se - utilizan soluciones de tiocianato de sodio acuosas para los propósitos de la presente invención.

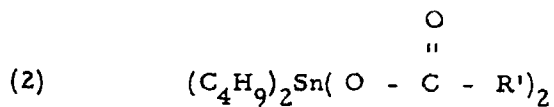
30 Fibras modacrílicas o acrílicas que contienen haló- geno incluyen fibras producidas a partir de polímeros en donde los monó- meros que contienen halógeno han sido copolimerizados con acrilonitrilo o



5 estructurados en la cadena polímera. Tales polímeros pueden incluir en la molécula o presentar como un compuesto separado halógeno en una cantidad de 0,5 % a 30 % en peso o aún más en base al polímero. Tales fibras también incluyen polímeros de acrilonitrilo donde se ha incorporado halógeno como un aditivo no polimérico tal como fosfato de tris-2,3-dibromopropilo. Fibras que contienen tanto halógeno polimérico y no polimérico o mezclas de polímeros que contienen halógeno y polímeros que no contienen halógeno están previstas. Generalmente, polímeros que contienen menos de aproximadamente 50 % de acrilonitrilo no son útiles debido a su limitada solubilidad en solventes acuosos. Esto es particularmente cierto en casos donde el halógeno es polimérico debido a que es copolimerizado con el acrilonitrilo. Se prefiere que polímeros que contienen halógeno en la molécula polímera puedan emplearse en la práctica de la presente invención, tales como, por ejemplo, acrilonitrilo copolimerizado con cloruro de vinilideno, un tercer monómero que no contiene halógeno tal como acrilato de metilo, acrilamida, etc., o un cuarto posiblemente como un receptor decolorante.

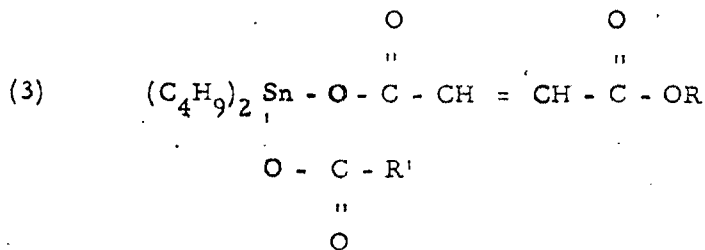
20 Monómeros monó-olefínicos copolimerizables apropiados incluyen ácidos acrílicos, alfa-cloroacrílicos y metacrílicos, los metacrílicos, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, metacrilato de metoximetilo, metacrilato de beta-cloroetilo, y los ésteres correspondientes de ácidos acrílicos y alfa-cloroacrílicos; cloruro de vinilo, bromuro de vinilo, bromuro de vinilideno, dibromoestireno, fluoruro de vinilo, cloruro de vinilideno, 1-cloro-1-bromoetileno, metacrilonitrilo, acrilamida y metacrilamida; alfa-cloroacrilamida, o productos de sustitución con mono-alquilo de los mismos; metil -  
25 venil cetona, carboxilatos de vinilo, tales como acetato de vinilo, cloroacetato de vinilo, propionato de vinilo, y estearato de vinilo; N-vinilimidaz, tales como ftalimida de N-vinil y succionimida de N-vinil; ésteres -  
30 malónicos de metileno; ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacónico y -





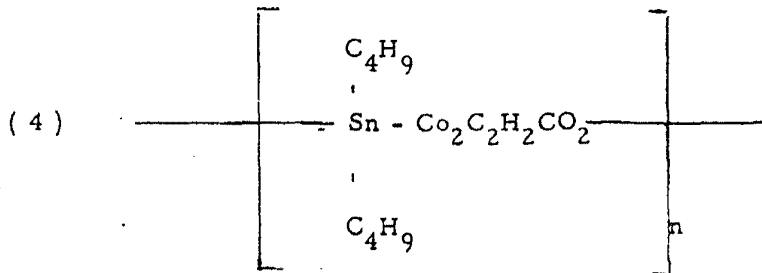
donde R' es un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, tal como metilo, etilo, propilo, etc.

Ejemplos específicos son diacetato de dibutilestaño, dipropionato de dibutilestaño, dibutirato de dibutilestaño, bis(2-etilhexanoato) de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, diestearato de dibutilestaño y dilinileato de dibutilestaño.



en donde R y R' son como se ha definido precedentemente para las ecuaciones (1) y (2).

Compuestos representativos de esta clase son laurato maleato isopropil éster de dibutilestaño, estearato maleato isopropil éster de dibutilestaño, laurato maleato butil éster de dibutilestaño y estearato maleato butil éster de dibutilestaño.





en donde n es 2 a 4 inclusive y un ejemplo específico es maleato de dibutilestaño.

Si bien algunos de los compuestos precedentemente indicados son sólidos, los mismos pueden mezclarse con los otros compuestos líquido de estaño para formar soluciones líquidas estables y utilizarse para la presente invención. Generalmente, puede arribarse a la solución de hilado aproximadamente 0,5 a 5,0 % del compuesto de estaño, en peso del polímero. La cantidad sin embargo variará dependiendo del contenido de estaño del estabilizante utilizado, la cantidad de halógeno hacer estabilizada, y el grado de estabilidad deseado. Como se señaló anteriormente, los estabilizantes líquidos se agregan directamente a la solución de hilado. Cuando el aditivo se agrega al solvente acuoso antes de disolver el polímero, el tamaño de partícula del producto de reacción sólido puede ser grande y resultar en dificultades de hilado y/o fibra delustrada. El estabilizante se agrega a la solución de hilado y se mezcla para formar una emulsión bien dispersada del estabilizante líquido inmisible en la solución polímera.

En la siguiente serie de etapas, se cree que el producto de reacción sólido primero se forma en la superficie de cada gota de estabilizante. El producto de reacción sólido es soluble en estabilizante hasta cierto grado. A medida que este sólido se disuelve, una superficie fresca del estabilizante líquido de estaño es expuesta y se forma un reactivo más sólido. El ciclo continúa hasta que se alcanza una concentración crítica de producto de reacción sólido en el estabilizante líquido, provocando así la desintegración de las partículas en material de tamaño submicroscópico. Como resultado, las gotas líquidas restantes se vuelven más pequeñas, y las etapas se repiten hasta que todo el líquido se convierte en el producto de reacción sólido finamente dividido que se dispersa en la solución polímera. Se cree que la composición química del producto de reacción en este momento es probablemente una mezcla de derivado de di-



5 butilestaño. En el caso de malcato de dibutilestaño y tiocianato de sodio acuoso concentrado, se han detectado en realidad diversas formas de tiocianato de dibutilestaño junto con una pérdida del maleato como ácido - - maléico soluble en agua o su haloéster y el correspondiente alcohol. En cualquier caso, el maleato de dibutilestaño no está ya más presente en su estado original.

10 La solución polímera que contiene el sólido de reacción submicroscópico y posiblemente sólido molecularmente dispersado - es expulsado a través de orificios de un baño acuoso para formar filamentos. Pequeñas cantidades de sólido a menudo son físicamente perdidas durante las etapas de coagulación y lavado. Como se indicó anteriormente, el procedimiento real de hilado en húmedo no es de manera alguna crítico para la presente invención. Durante las etapas de hilado de estiramiento, relajamiento, etc., tiene lugar una hidrólisis del compuesto de estaño de manera que se cree que la fibra final probablemente contiene el compuesto de estaño como un compuesto de óxido de dialquilestaño.

20 La fibra final secada luego de haberse hilado en húmedo a partir de la solución polímera descrita precedentemente es ópticamente igual que si no se hubiese agregado aditivo alguno a la misma. Es decir, la fibra tiene un lustre normal, propiedades físicas, etc., y -- microscópicamente, no son visibles inclusiones sólidas. En un caso específico, un análisis de la fibra con relación a estaño indicó que aproximadamente el 90 % de la cantidad que se había agregado a la solución polímera se retiene en la fibra final. Un análisis adicional luego de teñir, lavar, etc., demuestra una excelente resistencia a pérdidas del estabilizante durante los tratamientos de fibra normal. Cuando la fibra teñida es expuesta a la luz ultravioleta, se obtienen una estabilidad a la decoloración muy buena con relación a una fibra de control no estabilizada como se indica en los ejemplos que siguen.

30 Los siguientes ejemplos entonces son ilustrativos de



la presente invención y proveen una descripción adicional de realizaciones preferidas de la invención.

### EJEMPLO 1.

5 Se preparó una solución de hilado consistente en 10 % de un copolímero derivado de 81,0 % de acrilonitrilo, 9,2 % de metacrilato de metilo, 9,8 % de cloruro de vinilideno, 45,0 % de tiocianato de sodio y 45,0 % de agua. La solución se dosificó a un régimen constante a un cabezal de hilado que se sumergió en un baño de tiocianato de sodio acuoso al 13,5 % mantenido a - 39 C. Una solución viscosa de 20 % de maleato de dibutilestaño y 80 % de bisbutil maleato de dibutilestaño se inyectó en la solución de hilado un régimen para proveer un copolímero que contenía 1 % en peso de compuestos de estaño. Las corrientes mezcladas se hicieron circular a través de mezcladores estáticos en línea a través del cabezal de hilado que contenía 2288 orificios de 200 micrones cada uno y en el baño acuoso. El tiempo de permanencia entre inyección y expulsión fué de aproximadamente 5 minutos.

20 Los filamentos de gel recién formados se retiraron continuamente del baño, proporcionando un estiramiento en frío de aproximadamente dos veces, se lavaron con agua, proporcionando un primer estiramiento mayor de 5 veces en agua a 100 ° C, se secaron y luego se relajaron en vapor a aproximadamente 127.9 C, y luego se volvieron a secar. La siguiente Tabla representa la retención de compuesto de estaño luego de diversas etapas de tratamiento.

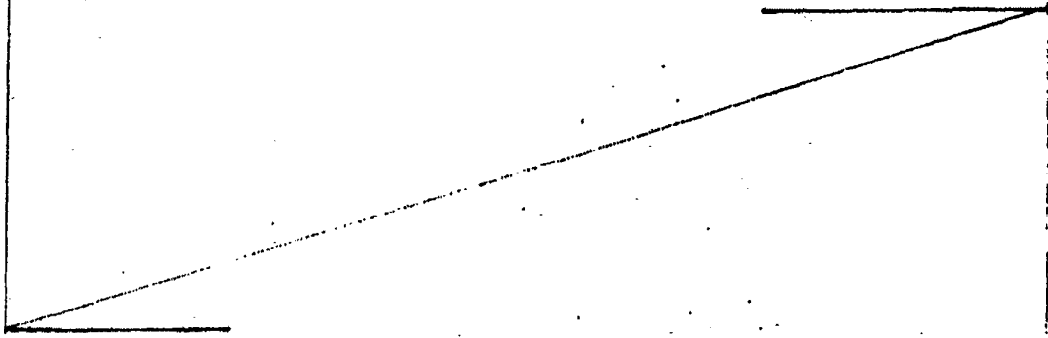




TABLA 1

<u>Después</u>	<u>% Sn</u>	<u>% Compuesto s. p. f. asumiendo 22 % Sn</u>
Coagulación	0,211	0,96
Estiramiento frío	0,202	0,92
Lavado	0,199	0,905
Estiramiento en calor	0,198	0,90
Relajamiento	0,198	0,90
Fibra seca final	0,198	0,90

La firmeza al color de esta fibra estabilizada fué teñida con tres colorantes básicos y comparada con un control en donde se empleó ningún estabilizante. Se utilizaron técnicas comunes en donde las muestras se colocaron en un fadómetro (denominación registrada) para el ensayo común de firmeza a la luz según se describe en "Technical Manual of the American Association of Textile Chemists and Colorists", Volumen 38, 1962. Brevemente, las muestras teñidas se retiraron del fadómetro luego de exponerse a un arco de carbono durante 10 horas, 20 horas, 40 horas y 80 horas. Cuando las muestras se descoloraron a un régimen de 3 (grado común de cambio apreciable), se observó y no se proporcionó ninguna exposición adicional. Los resultados se indican en la Tabla 2 en cuanto al número de horas de exposición antes de aparecer un cambio de color.

POOR  
QUALITY



TABLA 2

<u>Colorante</u>	<u>Control no tratado</u>	<u>Tratado.</u>
Azul Calcozine 3RL	< 20 horas	> 80 horas
Azul Calcozine ER	20 horas	40 horas
Turquesa Calcozine 3G	20 horas	40 horas.

Estos colorantes se eligieron debido a que son particularmente sensibles a la luz. Los resultados indican que se obtiene una buena estabilización con la fibra de este ejemplo.

5 Cuando la misma fibra se trató para formar una alfombra y se ensayó con relación a la inflamabilidad, se apreció el efecto sinérgico de la fibra tratada con estaño. Las alfombras se ensayaron aplicando dos gotas de benceno sobre la superficie y encendiendo con un fósforo. Si la llama quema un círculo en la alfombra mayor de 3,81 cm., el ensayo es negativo y se considera un fracaso. Si, por otro lado, la llama se  
10 extingue antes de quemar 3,81 cm. de alfombra, entonces se indica una -- aprobación. Se hicieron 50 ensayos y la alfombra se clasificó por el porcentaje de quemado.

Se hicieron alfombras en tres construcciones de peso y se ensayaron como antes. La Tabla 3 indica los resultados



TABLA 3

Peso de alfombra g/m <sup>2</sup>	% Quemado	
	No tratado	Tratado
881	35	25
1085	20	7
1288	10	0

5 Cuando se hacen fibras agregando el mismo compuesto de estaño de este ejemplo a soluciones similares de copolímeros de acrilonitrilo con cloruro de vinilo, bromuro de vinilo, bromuro de vinilideno, etc., se obtienen mejoras similares en la firmeza del color y retardancia al fuego.

EJEMPLO 2.

10 En un experimento similar, 0,6 % de laurato de dibutilestaño, en base al peso del polímero, se agregó a una solución de hilado de polímero de composiciones similares como en el ejemplo 1. Muestras de fibra se tiñieron y se expusieron al ensayo de firmeza de color. No hubo pérdidas de compuestos de estaño de la fibra al ser teñida. En cada caso, una fibra de control sin ningún aditivo cambió de color luego de 10 horas de exposición, mientras que tres muestras teñidas fueron protegidas hasta 40 horas de exposición en el fadeómetro.

EJEMPLO 3.

15 El copolímero del ejemplo 1 se disolvió en cloruro de cinc acuoso al 60 % para formar una solución consistente en 10 % de --



polímero de la misma composición que en el ejemplo 1, 54 % de cloruro de cinc y 36 % de agua. El estabilizante de estaño del ejemplo 1 se mezcló en la solución para proporcionar 2 % del estabilizante en base al peso del polímero. Se formó una solución turbia similar a la del ejemplo 1. Películas de la solución de hilado fueron moldeadas y coaguladas en cloruro de cinc acuoso al 15 % a 0 ° C. Luego de lavar y secar, se obtuvieron películas claras que parecieron ser idénticas a las películas hechas de la solución de hilado del ejemplo 1 coagulando en tiocinato de sodio acuoso al 13 % a 0 ° C. Luego de exposición de la película en el fadeómetro y comparada con un control, pareció ser que tuvo lugar una descoloración mucho menor con el polímero estabilizado.

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 detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España, sobre: Procedimiento para estabilizar polímeros que contienen halógeno; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para estabilizar polímeros que contienen halógeno que comprende por lo menos 50 % de acrilonitrilo, caracterizado porque se agrega a una solución de sal de hilado acuosa de dicho polímero un compuesto líquido orgánico de estaño, siendo dicha sal de la solución de hilado reaccionable con el compuesto de estaño; tiene lugar una reacción entre la sal y el compuesto de estaño; se produce un

ME



compuesto de estaño sólido finamente dividido dispersado uniformemente a través de la solución de hilado; y se hila la solución en húmedo para formar un filamento que tiene el compuesto de estaño dispersado en el mismo.

5

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la sal es de la serie liotrópica.

10

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque la sal es un tiocianato de un metal alcalino.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto orgánico de estaño es un carboxil éster de dialquil estaño.

15

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto de estaño es dicarboxil éster de dialquil estaño.

6ª.- Procedimiento para estabilizar polímeros que contienen halógeno; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20

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

Madrid, 16 OCT. 1974

AMERICAN CYANAMID COMPANY.

L. GOMEZ ACEGÓ Y ROSSET

p. p. Firmado: L. Gómez Ferrández