



437497

PATENTE DE INVENCION
Le A 15 702-Sp

Int. Cl.: C.08L

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COPOLIMEROS
DE ACRILONITRILLO Y HALUROS DE VINILO O DE VINI
LIDENO.

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residen
te en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Ale
mana.

La presente invención proporciona copolímeros de
acrilonitrilo y haluros de vinilo o bién de vinilideno, que
por la mezcla adicional con compuestos complejos de antimo
nio especiales le dan a los cuerpos conformados, de ellos
5 obtenidos, una ininflamabilidad muy alta. Se refiere espe-



cialmente a los hilos textiles autoextintores que, después de la elaboración a piezas tricotadas de filamentos e hilos de fibras, cumplen sin excepción alguna el ensayo de combustión vertical según DIN 53 906.

5 Como es sabido, la combustibilidad y la inflamabilidad del poliacrilonitrilo se reduce considerablemente por la copolimerización de acrilonitrilo con comonomeros que contienen halógeno, tal como cloruro de vinilo o vinilidano. La cantidad en comonomeros que contienen halogeno tiene sin embargo
10 límites debido a las características, tecnológicamente poco satisfactorias, de las estructuras conformadas de ellos obtenidas. En los casos más raros el contenido en cloruro de vinilo o de vinilidano es por lo tanto superior a un 45 %. Las fibras de tales copolímeros cumplen las exigencias del ensayo
15 de combustión vertical según DIN 53 906 solo con limitaciones. Las exigencias hacia una ulterior mejora de la ininflamabilidad, es decir, hacia un cumplimiento segundo de las condiciones del ensayo, es de gran importancia. Como es sabido, los sustratos que contienen halógeno en combinación con antimonio presentan un efecto sinérgico en la ininflamabilidad de los
20 polímeros. Así, por ejemplo, es conocido introducir en los polímeros unos compuestos insolubles de antimonio, tales como óxido de antimonio o sulfuro de antimonio, para lograr así una protección mejorada contra la inflamación. Las desventajas de
25 tales compuestos de antimonio son, por una parte, su insolubilidad y las dificultades que esto origina tales como atascamientos de las toberas de hilado y filtros en la elaboración de los polímeros a partir de soluciones, así como, por otra parte, la pérdida de brillo de las fibras y láminas por pigmentación de estas partículas bastamente dispersas. Además, la
30 eficacia inhibidora de la inflamación depende del tamaño super



ficial de las partículas.

5 Para eliminar el problema de la difícil solubilidad de los compuestos de antimonio se proponen en la patente US 3 728 367 complejos solubles de antimonio-III-ácido tartárico y en la publicación alemana DOS complejos solubles de antimonio-V-ácido α -hidroxicarboxílico como aditivos inhibidores de la inflamación. Ambos tipos de compuestos se obtienen de los correspondientes haluros de antimonio, pudiéndose formar tanto complejos libres de halógeno como conteniendo halógeno. 10 La gran desventaja de los tipos libres de halógeno es su excelente solubilidad en agua con lo cual en los procesos de tratamiento ulterior acuosos usuales de los objetos conformados, tales como láminas y fibras, una gran parte del compuesto de antimonio eficaz migra a la fase acuosa quedando así 15 ineficaz. La desventaja de los tipos que contienen halógeno es su fácil hidrolización, lo que en disolventes orgánicos da oxido de antimonio insoluble y, además, se forma hidrógeno halogenado que da origen a oxidación y corrosión de los aparatos.

20 Existía por lo tanto la necesidad de agentes inhibidores de la inflamación conteniendo antimonio, que se pudieran mezclar, antes del moldeamiento a estructuras conformadas de copolímeros de acrilonitrilo-vinilo o bien haluro de vinilideno, con las correspondientes soluciones de polímero en disolventes orgánicos polares sin que se presenten fenómenos 25 de desmezclado, que no sean solubles, o sólo muy difícilmente solubles, y por lo tanto se queden cuantitativamente en las estructuras formadas, no den origen a una corrosión y, además, no influencien negativamente las propiedades físicas de los productos.

30 Se ha descubierto ahora que las soluciones de copo-



límero de acrilonitrilo-haluro de vinilo o bién haluro de vinilideno en disolventes polares tales como por ejemplo dimetilformamida, se pueden mezclar con compuestos complejos de ácido α -hidroxicarboxílico-antimonio conteniendo grupos amida, insolubles en agua, sin que se presenten fenómenos de desmezclado, que las soluciones se pueden elaborar sin los fenómenos de corrosión en los depósitos de solución, tuberías, presas de filtro y grupos hiladores a hilos, que los hilos después de las etapas de tratamiento ulterior acuosas usuales, tales como estirado y lavado, debido a la insolubilidad de los aditivos prácticamente mantienen el contenido de antimonio agregado y que debido al efecto sinérgico del antimonio cumplen sin limitación alguna el ensayo de combustión vertical según DIN 53 906.

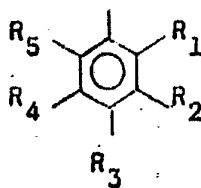
El objeto de la invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de copolímeros de acrilonitrilo y haluros de vinilo o de vinilideno, conteniendo 0,1 a 5 % en peso de antimonio en forma de un compuesto complejo de antimonio conteniendo grupos amida, insoluble en agua, caracterizado porque comprende hacer reaccionar un óxido de antimonio con un exceso de un ácido α -hidroxicarboxílico en un disolvente orgánico polar a temperaturas entre 100 y 200°C, y el producto de reacción, así formado, se hace reaccionar a temperaturas por debajo de 100°C con la cantidad estequiométrica de un monoisocianato.

Los compuestos complejos de antimonio a emplear según la presente invención se pueden obtener como sigue:
En forma sencilla se calienta óxido de antimonio-III o -V con un ácido α -hidroxicarboxílico, en proporción molar de 1 : 2 a 1 : 4 (proporción entre Sb: ácido α -hidroxicarboxílico) en



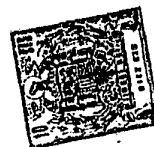
presencia de un 30 - 100 % en peso de un disolvente orgánico polar, a temperaturas en la zona de 100 - 200°C, preferentemente 100 - 180°C, conduciendo nitrógeno por encima y disociando agua hasta presentarse disolución. A continuación se enfría la solución a temperaturas por debajo de 100°C, según la finalidad de empleo se diluye con ulteriores cantidades de disolvente polar y se mezcla con la cantidad estequiométrica (referido a los grupos carboxilo aún libres) de un monoisocianato. Bajo desarrollo de dióxido de carbono se forman grupos carbónamida. Las soluciones obtenidas son incoloras hasta ligeramente teñidas de amarillo y sin ulteriores operaciones de purificación se pueden emplear como aditivos a los polímeros. Si el disolvente se retira por destilación se obtiene un residuo sólido casi incoloro. Como ácidos α -hidroxicarboxílicos adecuados sean mencionados, por ejemplo, el ácido tartárico, ácido málico, ácido láctico, ácido glicólico, ácido cítrico, ácido múquico y ácido glicerínico. Con preferencia se emplea el ácido tartárico, ácido málico y ácido láctico.

Como monoisocianatos entran en consideración los compuestos de fórmula general $R-N=C=O$, donde R significa un resto alquilo de cadena recta o ramificada, con 1 - 20 átomos de carbono o el resto



donde R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ pueden ser iguales o diferentes entre sí y significan hidrógeno, un resto alquilo con 1 - 5 átomos de carbono, ó fluor, cloro ó bien bromo.

Como disolventes orgánicos polares adecuados se pue



den. emplear formamida, monometilformamida, dimetilformamida, acetamida, monometilacetamida, dimetilacetamida, tetrametilúrea, N-metilpirrolidona y sulfóxido dimetílico.

5 Con especial preferencia se emplean los disolventes formamida dimetílica y acetamida dimetílica.

10 Como copolímeros en el sentido de la invención, a los cuales se les agregan los compuestos complejos de antimonio inhibidores de la inflamación, son adecuados aquellos de acrilonitrilo, haluros de vinilo y de vinilideno, preferentemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno y, en caso da-

15 do, compuestos copolimerizables que permitan una mejora de la entintabilidad con colorantes ácidos o básicos. Han demostrado ser especialmente convenientes los polímeros que contienen como mínimo un 40 % en peso de acrilonitrilo y hasta un 60 % en peso como mínimo de un haluro de vinilo.

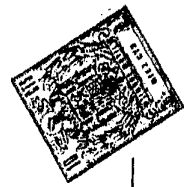
Los compuestos que mejoran la entintabilidad son en general conocidos.

20 Como especialmente preferentes sean mencionados: ácido vinil-, alil-, estireno-, metalilsulfónico, acriloilamido-benceno-bencenodisulfimida y sus sales sódicas.

Los copolímeros de la presente invención se obtienen mezclando las soluciones de los compuestos complejos de antimonio con soluciones de los polímeros de acrilonitrilo y, en caso dado, retirando el disolvente.

25 Frecuentemente es conveniente elaborar la solución así obtenida del complejo y del polímero directamente a estructuras conformadas sin aislar el copolímero resistente a la inflamación.

30 Como disolventes sirven aquellos que se han mencionado convenientes para la obtención de los complejos de antimo-



nio.

Las fibras que se obtienen de tales mezclas de solución según los conocidos procedimientos de hilado en seco o en humedo se pueden elaborar sin dificultad alguna a materiales textiles con los más distintos pesos por superficie. Los productos presentan un alto brillo y cumplen el ensayo de la combustión perpendicular según DIN 53 906 sin limitación alguna, son autoextinguibles.

Ejemplo 1 (Solución A)

150 partes en peso de ácido tartárico se disuelven a 100°C en 600 partes en peso de dimetilformamida.

Después de agregar 72,9 partes en peso de trióxido de antimonio se aumenta la temperatura a 150°C, bajo agitación y conduciendo nitrógeno por encima. Bajo estas condiciones se ha formado, después de unos 35 minutos, una solución clara bajo separación por destilación de agua. Después de enfriar a 20°C se agregan otras 600 partes en peso de formamida dimetílica y a 20 - 40°C se gotea fenilisocianato a la solución casi incolora hasta que no se pueda apreciar ya ningún desarrollo de dióxido de carbono. Para ello se necesitan 136,5 partes en peso. Se sigue agitando aún durante 2 horas a 40°C. Se puede presentar aquí una ligera precipitación que, sin embargo, al mezclar con un copolímero de acrilonitrilo o cloruro de vinilo o bien de vinilideno se vuelve a disolver totalmente. La proporción molar entre ácido tartárico y antimonio es de 2:1. Mientras los complejos de antimonio-ácido tartárico son solubles en agua, bajo adición de agua se precipita el producto.

Ejemplo 2 (Solución B)

Junto con 400 partes en peso de dimetilformamida se calientan 750 partes en peso de trióxido de antimonio a 150°C,



bajo agitación, conduciendo nitrógeno por encima y separando agua por destilación, durante unos 30 minutos hasta que se haya formado una solución clara. A continuación se diluye con otras 1.500 partes en peso de dimetilformamida, se enfría a 25°C y se gotea una solución de 290 partes en peso de metilisocianato en 500 partes en peso de dimetilformamida, de manera que la temperatura no sobrepase los 40°C. Después de agregar una pequeña cantidad de isocianato adicional ya no se aprecia ningún desarrollo de CO₂. Se sigue agitando aún durante 1,5 horas a 40°C. Después de reposar cierto tiempo se cristaliza de la solución incolora un reducido precipitado que desapa-
rece totalmente al mezclar con una solución de copolímero de acrilonitrilo-cloruro de vinilo en dimetilformamida.

Al agregar agua a la solución del compuesto complejo de antimonio, éste se precipita.

Ejemplo 3 (Solución C)

825 partes en peso de ácido tartárico se calientan, junto con 364,3 partes en peso de trióxido de antimonio y 400 partes en peso de dimetilacetamida, durante 40 minutos a 155°C, bajo agitación, conduciendo nitrógeno por encima y separando el agua por destilación hasta obtener una fusión clara. A continuación se diluye con otras 2.000 partes en peso de dimetilacetamida, se enfría a 20°C y en porciones se agregan 1.128 partes en peso de 3,4-diclorofenilisocianato, de manera que la temperatura no sobrepase los 40°C. Después de introducir la cantidad de isocianato antes mencionada ha terminado el desarrollo de CO₂. La solución casi incolora se sigue agitando aún durante 3 horas a 40°C. Un precipitado, eventualmente formado, se disuelve totalmente al mezclar con una solución de copolímero de acrilonitrilo-cloruro de vinilideno en dimetilacetami-



da.

Ejemplo 4 (Solución D)

5 670 partes en peso de ácido málico, 364,3 partes en peso de trióxido de antimonio y 500 partes en peso de dimetilformamida se calientan, bajo agitación, a 150°C. Se separa el agua por destilación hasta que se haya formado una solución clara. Se diluye entonces con 1800 partes en peso de dimetilformamida, se enfría a 20°C y se agrega n-butilisocianato, en porciones, a 20 - 40°C, hasta terminar el desarrollo de CO₂. La cantidad de isocianato consumida es de 499 partes en peso. La solución formada está solo muy ligeramente teñida de amarillo y se sigue agitando aún durante 2 horas a 40°C. Un precipitado que también aquí se forme eventualmente se disuelve totalmente al ser agregado a una solución de copolímero en dimetilformamida. El compuesto complejo de antimonio es insoluble en agua.

Ejemplo 5

20 A una solución al 35 % de dimetilformamida de un copolímero de acrilonitrilo-cloruro de vinilideno (Composición: 58,6 % de acrilonitrilo, 38,5 % de cloruro de vinilideno y 2,9 % de metalilsulfonato sódico) con un valor K 74 (según Fikentscher) se agregan las soluciones complejas de antimonio A, B, C y D descritas en los ejemplos 1 a 4, en distintas cantidades. Las soluciones de polímero con los aditivos se hilan, según procedimientos conocidos, en seco a hilos. En la forma usual se estiran los hilos en agua caliente y se lavan.

25 En la tabla a continuación figuran los resultados de los ensayos de combustión con trozos de cordones de hilos de fibras en el ensayo de combustión perpendicular según DIN 30 53 906.



Tabla 1

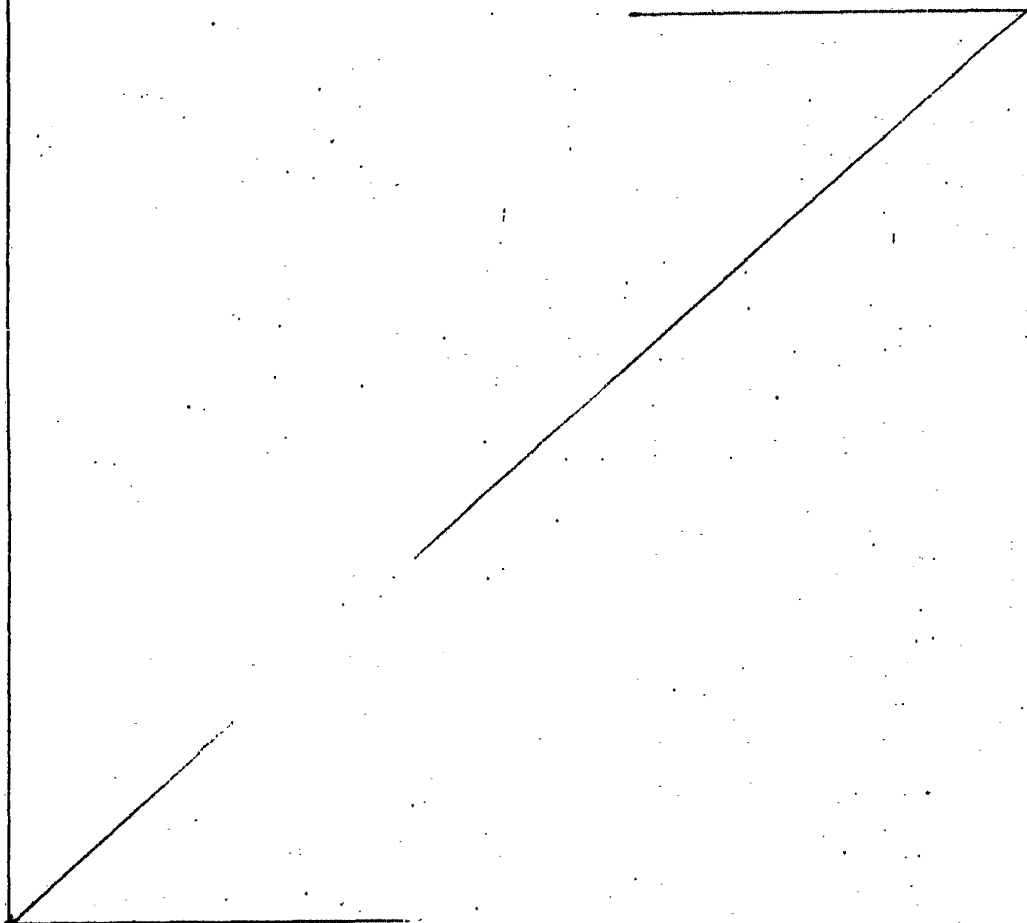
Solución de aditivo	Contenido en antimonio [%]		Ensayo de combustión perpendicular según DIN 53 906		
	presentado	hallado en la presa tricotada	Tiempo de encendido [seg]	Tiempo de combustión [seg]	Recorrido de la combustión [cm] max. 35 cm
- Ensayos comparativos sin aditivo	0	0	3	48	32,5
			3	29	32,5
			3	27	20,0
			15	25	32,5
			15	27	32,5
			15	26	32,5
A	0,5	0,4	3	12	11,0
			3	15	11,5
			3	17	9,0
			15	22	12,0
			15	15	14,5
			15	18	13,5
A	1,0	0,9	3	-	4,5
			3	-	5,0
			3	2	4,0
			15	-	10,0
			15	2	11,5
			15	5	13,0
A	1,5	1,5	3	-	2,0
			3	-	1,0
			3	-	1,5
			15	-	3,5
			15	1	3,0
			15	-	3,0
B	1,5	1,4	3	1	1,0
			3	-	2,0
			3	-	1,0
			15	1	3,0
			15	-	3,5
			15	-	3,0



Tabla 1

C	1,8	1,6	3	-	1,0
			3	-	1,0
			3	-	1,5
			15	-	1,0
			15	-	1,5
			15	-	2,0
D	1,5	1,5	3	1	2,0
			3	2	1,0
			3	-	1,0
			15	-	3,0
			15	-	3,0
			15	1	3,0

* después de retirar la llama de encendido





Ejemplo 6

5 Con una solución de dimetilacetamida al 27 % de un copolímero de acrilonitrilo-cloruro de vinilo (composición: 54,8 % de acrilonitrilo, 42,4 % de cloruro de vinilo y 2,8 % de metalilsulfonato sódico) con un valor K de 77,7 (según Fickentscher) se mezclan las soluciones de complejo de antimonio A a D descritas en los ejemplos 1 a 4 en distintas cantidades.

10 Las soluciones de polímero así obtenidas se hilan según el procedimiento de hilado en seco a filamentos y estos filamentos se estiran según métodos conocidos en agua caliente y a continuación se lavan. Después se elaboran los filamentos a hilos de fibras. Las piezas tricotadas con este hilo de fibras se someten al ensayo de la combustión vertical según DIN 53 906.

15 Los resultados están resumidos en la tabla 2 a continuación:

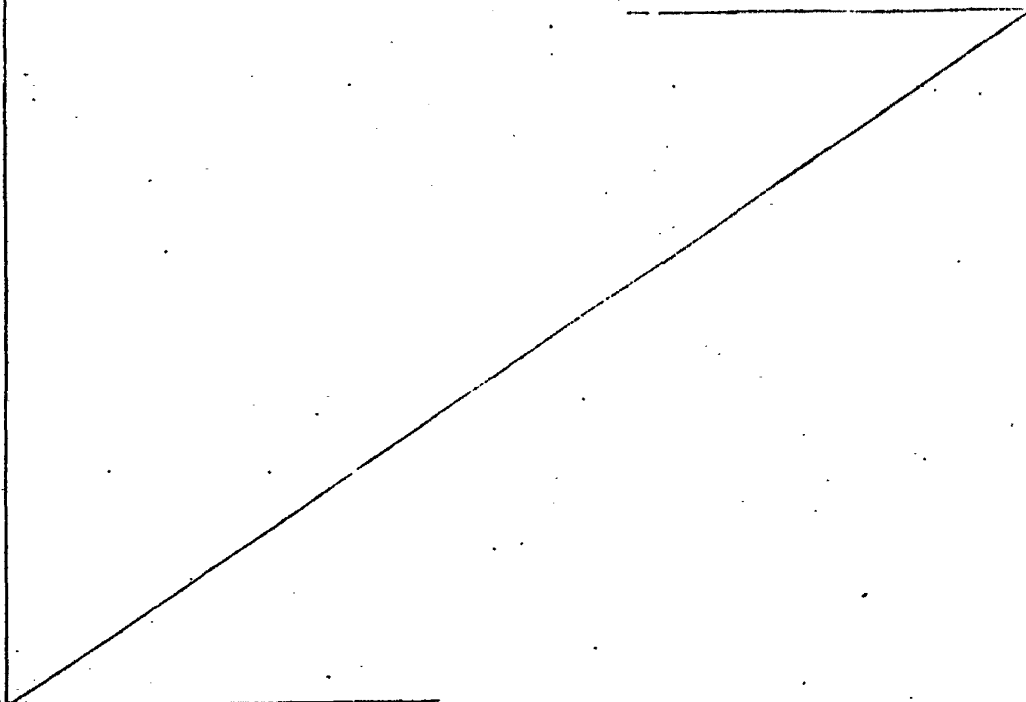




Tabla 2

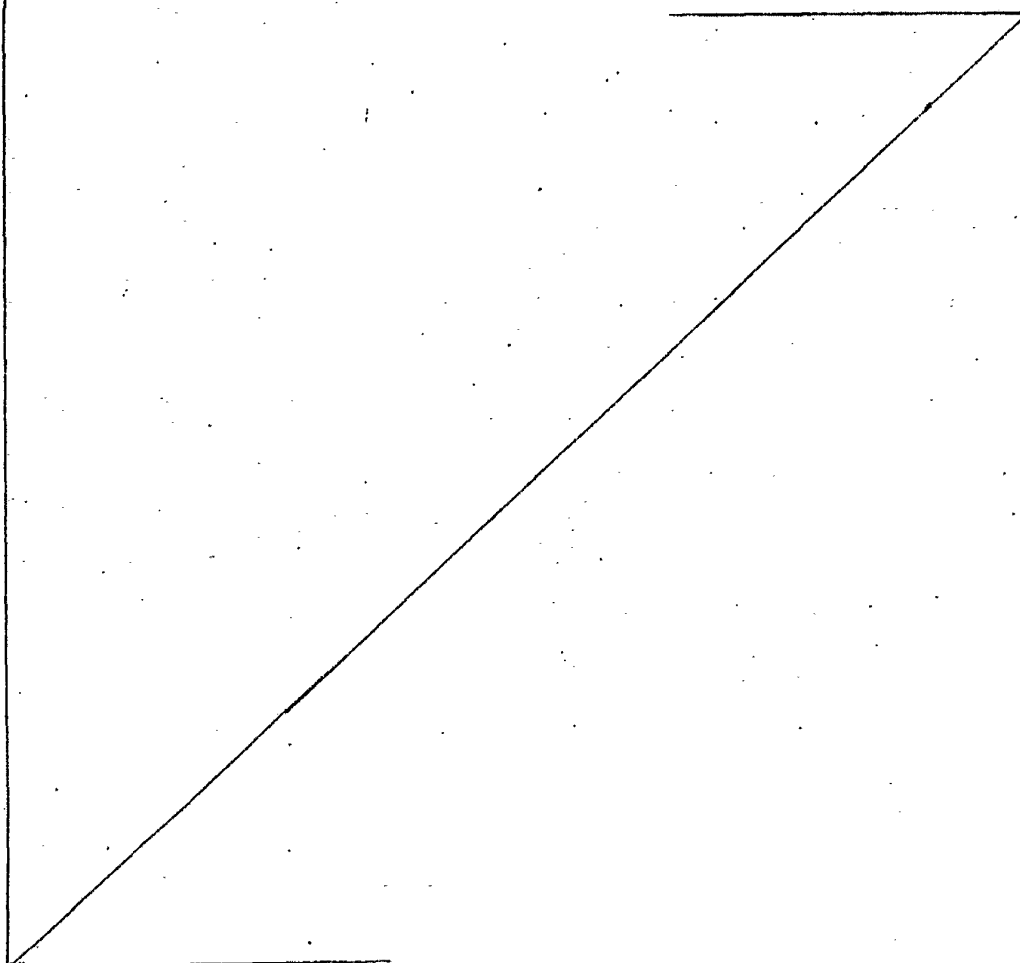
Solución de aditivo	Contenido en antimonio [%]		Ensayo de la combustión perpendicular según DIN 53 906		
	presentado	Hallado en el trikotado	Tiempo de encendido [seg]	Tiempo de combustión [seg]	Racordido de la combustión [cm] max. 35 cm
- Ensayos comparativos sin aditivo	0	0	3	25	31,0
			3	28	31,5
			3	25	31,0
			15	24	32,0
			15	25	28,5
			15	24	31,0
A	1,5	1,4	3	-	1,0
			3	-	1,5
			3	1	1,0
			15	-	3,0
			15	-	2,0
			15	-	3,0
B	0,5	0,5	3	7	10,0
			3	6	12,5
			3	8	12,0
			15	12	11,0
			15	12	13,0
			15	7	10,5
B	1,0	0,9	3	-	3,0
			3	1	3,5
			3	1	3,5
			15	-	4,5
			15	-	8,0
			15	2	8,5
B	2,0	1,9	3	-	2,0
			3	-	2,0
			3	-	1,5
			15	-	2,0
			15	-	2,5
			15	-	1,5



Tabla 2.

C	1,7	1,7	3	-	2,0
			3	1	3,0
			3	-	2,0
			15	-	2,0
			15	-	2,5
			15	-	2,5
D	2,5	2,3	3	-	1,5
			3	-	1,5
			3	-	2,0
			15	-	2,0
			15	-	2,5
			15	-	1,0

* después de retirar la llama de encendido





N O T A

5 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; también se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania, bajo el número P 24 22 171.4, de fecha de 8 de mayo de 1.974, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los
10 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 COPOLIMEROS DE ACRILONITRILLO Y HALUROS DE VINILO O DE VINILIDENO"; caracterizándose por lo siguiente:
15 te:

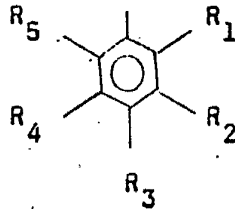
1.- Procedimiento para la obtención de copolímeros de acrilonitrilo y haluros de vinilo o de vinilideno, conteniendo 0,1 a 5 % en peso de antimonio en forma de un compuesto complejo de antimonio conteniendo grupos amida, insoluble
20 en agua, caracterizándose porque comprende las etapas de primeramente preparar una solución del compuesto complejo de antimonio haciendo reaccionar un óxido de antimonio con un exceso de un ácido α -hidroxicarboxílico en un disolvente orgánico polar a temperaturas de 100 - 200°C; el producto de reacción así formado se hace reaccionar con una cantidad estequiométrica de un monoisocianato a temperaturas por debajo de
25 100°C; la solución de complejo de antimonio así obtenida se mezcla íntimamente con una solución de copolímero y, en caso dado, se retira el disolvente.

30 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido α -hidroxicarboxílico empleado para



la obtención del compuesto complejo de antimonio es ácido tartárico, ácido málico ó ácido láctico.

5 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el monoisocianato empleado para la obtención del compuesto complejo de antimonio es un compuesto de fórmula general $R-N=C=O$, donde R significa un resto alquilo de cadena recta o ramificada, con 1 - 20 átomos de carbono o el resto:



10 donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 pueden ser iguales o distintos entre si y significan hidrógeno, un resto alquilo con 1-5 átomos de carbono o fluor, cloro o bromo.

15 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque están constituidos como mínimo de un 40 % en peso de acrilonitrilo y hasta un 60 % en peso de háluro de vinilo o bién de vinilideno.

23



5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 4; caracterizado porque además contienen copolimerizados monómeros que presentan grupos ácidos o básicos.

5 6.- Procedimiento para la obtención de copolímeros de acrilonitrilo y haluros de vinilo o de vinilideno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23 OCT. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GOMEZ ACEDO
D. de Firmador: L. Gasta Fernandez