

441,743

DOIF

1- DIC. 1976

CONCEDIDA

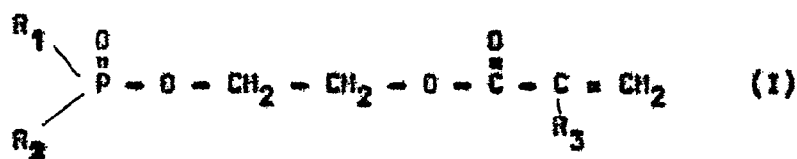
P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad alemana, residente en 6230 Frankfurt/Main 80 (República Federal Alemana), por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE FIBRAS E HILOS DE POLIACRILATO PROTEGIDOS CONTRA LAS LLAMAS, CON TERMOESTABILIDAD MEJORADA".

Memoria descriptiva

El invento se refiere al procedimiento para la obtención de hilos y fibras difícilmente inflamables a base de copolimerizados del nitrilo acrílico con cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno, que están modificados con derivados del ácido carboxifosfínico de la fórmula general



10 en la que R_1 representa un radical alcohilo inferior con no más de 8 átomos de carbono o del grupo CH_2Cl -, R_2 un radical alcohilo inferior con no más de 8 átomos de carbono y en el que un átomo de hidrógeno pueda estar sustituido por un átomo de halógeno en el caso de ser R_1 igual a CH_2Cl -, y R_3 un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

15 Es generalmente conocido convertir polímeros en ininflamables mediante la adición o incorporación de compuestos fosfóricos. Como compuestos fosfóricos modificantes se venían empleando hasta ahora derivados de los ácidos vinil o silfosfónicos. Derivados carboxílicos de fosfinóxidos han sido descritos ya en la solicitud de patente alemana publicada
20 nº 2.052.568. El empleo de derivados de los ácidos carboxifosfónico y carboxifosfínico para obtener poliestireno convertido en antiinflamable, se desprende de la patente SU nº 159.438.

25 Se ha descubierto ahora que en copolímeros del nitrilo acrílico con bromuro de vinilo, cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno se puede obtener una protección contra las llamas mejorada considerablemente por medio de la adición de compuestos de fosfinóxidos, mientras que los derivados correspondientes del ácido fosfónico no proporcionan práctica-
30

35 mente una antiinflamabilidad mejorada por sinergismo. Un inconveniente de los polímeros modificados con compuestos de fosfinóxidos de acuerdo con la solicitud de patente alemana publicada nº 2.052.568, y en especial de los hilos y fibras obtenidos a base de ellos, es no obstante la peor termoestabilidad de estos polímeros y respectivamente de los productos moldeados a base de ellos.

40 Ante la natural sorpresa ha podido comprobarse ahora que copolímeros del nitrilo acrílico con cloruro de vinilo, bromuro de vinilo y/o cloruro de vinilideno, modificados con derivados del ácido carboxifosfínico, proporcionan polímeros y respectivamente hilos y fibras a base de tales polímeros, que estando dotados de una protección relativamente buena contra las llamas, poseen una termoestabilidad considerablemente más alta. Los hilos y fibras obtenidos a partir de estos polímeros tienen por lo tanto una tendencia sustancialmente menor a amarillear a temperaturas elevadas, que los hilos y fibras de modacrilato modificados en forma antiinflamable, conocidos hasta ahora. Hilos y fibras de modacrilato de un grado de blancura especialmente alto y de alta termoestabilidad se obtienen empleando derivados del ácido carboxifosfínico de la fórmula general I, en los que R_1 se corresponde con el grupo CH_2Cl- , en calidad de agentes modificantes de los copolimerizados formadores de fibras.

55 Por fibras de modacrilato deben entenderse a este particular materias fibrosas a base de multipolimerizados,

que estén constituidas por unidades de nitrilo acrílico en por lo menos 35 % en peso, y en a lo sumo 85 % en peso.

Los hilos y fibras conforme al invento se obtienen hilando productos que se producen por copolimerización de nitrilo acrílico y eventualmente otros compuestos no saturados, con doble enlace activado, conjuntamente con cloruro de vinilo, bromuro de vinilo y/o cloruro de vinilidano, y con derivados del ácido carboxifosfínico de acuerdo con la fórmula I.

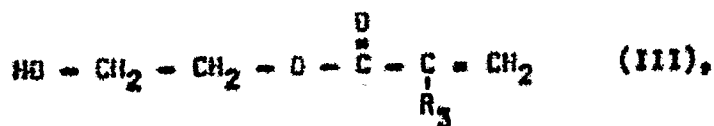
Las copolimerizadas base de los hilos y fibras contienen con preferencia 5 a 45 % en peso de sillares de cloruro de vinilo, bromuro de vinilo y/o cloruro de vinilidano, y 5 a 30 % en peso de sillares derivados de compuestos de la fórmula I. Los tantos por ciento en peso aquí indicados se refieren en cada caso al polímero total.

Propiedades óptimas se observan en hilos y fibras, cuyo sustancia fibrosa fué obtenida mediante polimerización de nitrilo acrílico, y eventualmente otros compuestos no saturados con doble enlace activado, y de 10 a 30 % en peso de cloruro de vinilo, bromuro de vinilo y/o cloruro de vinilidano, y 8 a 20 % en peso de derivados del ácido carboxifosfínico de la fórmula I.

Los compuestos de la fórmula general I se obtienen convenientemente haciendo reaccionar, por ejemplo, un cloruro fosfínico de la fórmula general II



85 en la que R_1 y R_2 tienen los significados citados anteriormente, con, por ejemplo, cantidades estequiométricas de un compuesto de la fórmula general III



90 en la que R_3 tiene el significado citado anteriormente, reacción que se efectúa en un disolvente inerte, por ejemplo, tolueno, agregándose cantidades equimolares de una base, tal como, por ejemplo, trietilamina, y de un inhibidor de la polimerización, a temperaturas de entre 20 y 50° C. Después de
95 filtrar el hidrocloruro formado, se separa el disolvente y el producto se destila en el vacío.

La polimerización de los derivados fosfóricos de los ácidos carboxílicos de la fórmula I con nitrilo acrílico y otros compuestos no saturados con enlaces doble activado,
100 se efectúa por los procedimientos conocidos para la copolimerización de nitrilo acrílico, o sea, por procedimientos iónicos, radicales o de catálisis Redox, a saber, en solución o dispersión, como polimerización en solución, en suspensión o de precipitación, o en sustancia. En general debe preferirse
105 la polimerización radical o la Redox a la polimerización iónica

ca, que en especial tratándose de ésteres acrílicos, proporciona grados de polimerización y rendimientos más bajos.

110 Como sistemas de catalizadores hay que considerar, por ejemplo, los siguientes: Peróxido de hidrógeno, peróxido sulfato potásico o amónico, dibenzoilperóxido, butilhidroperóxido terciario, butilperóxido di-terciario y otros peróxidos orgánicos, diazometano, dinitrilo azoisobutírico y derivados, diazoderivados y diazocompuestos, peróxidos inorgánicos y orgánicos en combinación con sales férricas, con bisulfito sódico, ácidos sulfínicos o mercaptanos. También por medio de radiación formadora de radicales se puede activar la reacción.

120 Como disolventes o diluyentes son apropiados numerosos compuestos orgánicos, por ejemplo, dimetilformamida, clorobenceno, metanol, etanol, isopropanol y acetona. Es especialmente ventajoso trabajar en sistemas acuosos. A la polimerización en fase heterogénea se le pueden agregar emulgentes y coloides protectores corrientes.

125 Como otros comonomeros con doble enlace activado pueden citarse aquí, a manera de ejemplo, los compuestos siguientes:

130 Acrilamida, ácido acrílico y sus ésteres, ésteres y ésteres vinílicos, tales como acetato de vinilo, estearato de vinilo, éster vinilbutílico, éster vinílico del ácido acético halogenado, tales como el éster vinílico del ácido bromoacético, éster vinílico del ácido dicloroacético, éster viní-

lico del ácido tricloroacético, estireno, maleinimida, etc.

Los ensayos han demostrado que los hilos y fibras a base de polímeros obtenidos únicamente por polimerización de derivados de ácidos carboxílicos de la fórmula general I y nitrilo acrílico, ofrecen tan solo una escasa protección 135 contra las llamas. La protección contra las llamas no resulta óptima hasta que además del nitrilo acrílico no se incorporan a la vez al polímero comonomeros halogenados de cloruro de vi- 140 nilo, bromuro de vinilo y/o cloruro de vinilideno. Únicamente en tales condiciones se obtienen fibras autoextinguibles.

Los polímeros obtenidos son solubles en los disolventes conocidos para el poliacrilonitrilo, tales como, por ejemplo, dimetilformamida, dietilacetamida, dietilsulfóxido o carbonato de etileno. Las soluciones obtenibles con estos 145 disolventes pueden ser hiladas por los procedimientos conocidos para la hilatura por vía húmeda del poliacrilonitrilo, para lo cual, por ejemplo, las soluciones de los polímeros se inyectan a través de boquillas en un baño de coagulación consistente en el disolvente y un no disolvente, y estirando los 150 hilos así formados en otros baños, y liberándolos de los disolventes empleados, secándose seguidamente los hilos obtenidos. Ahora bien, a base de la buena termostabilidad de los polímeros descritos, es posible también obtener hilos y fibras 155 por los conocidos procedimientos de hilatura en seco, pudiendo realizarse la producción de fibras cortadas cortando los cables

de hilatura obtenidos, de acuerdo con procedimientos conocidos.

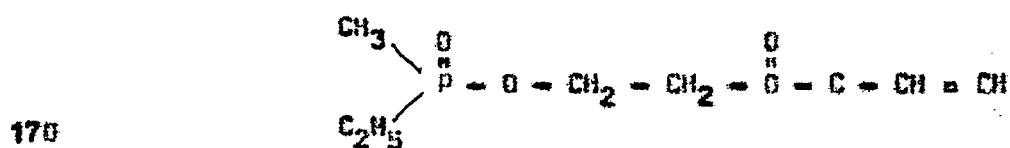
160 El presente invento será explicado con más detalle a base de los ejemplos siguientes:

Ejemplo 1

En una caldera de acero de 1 l de capacidad se do-

sificaron de manera continua;

165 250 ml/hora de una mezcla de monómeros consistente en 72 partes en peso de nitrilo acrílico, 25 partes en peso de cloruro de vinilideno y 13 partes en peso de un compuesto de la fórmula



250 ml/hora de una solución a base de 10 g de acetato sódico, 15 g de metasilulfonato de sodio y sal de Bohr en 1750 ml de agua, solución que con ácido sulfúrico fué ajustada a un valor pH de 2,5;

175 cantidades variables de una solución de peroxodisulfato de potasa en agua y de una solución de disulfito sódico en agua.

La relación de pesos entre el peroxodisulfato de potasa y el disulfito sódico ascendió a 1 : 4. Las cantidades precisas varían determinadas por el grado de polimerización pretendido.

180

La polimerización se llevó a cabo a 55° C, bajo pre

sión. La suspensión de polímero formada fué sacada continuamente por una esclusa al cabo de un tiempo de permanencia de 1 hora, pudiendo obtenerse una conversión de aproximadamente 80 %. El polímero fué lavado cuidadosamente y secado.

Las viscosidades relativas fueron medidas a 25° C en una solución al 0,5 % de dimetilformamida.

El polímero se incorporó a dimetilformamida, a 0 a -20° C y agitando, y seguidamente se siguió agitando 1/2 hora a 60° C. A continuación se filtró la solución y se desgasificó. El contenido de polímero en las soluciones de hilatura ascendió a 15 hasta 30 % en peso, con relación a la solución total. La solución de hilatura se inyectó a través de una tobera de 100 agujeros, con un diámetro de agujeros de 80 μ m, en un baño de coagulación consistente en 65 % en dimetilformamida, y en 35 % en agua. La temperatura del baño de hilatura ascendió a 30° C. Los hilos así obtenidos fueron estirados hasta aproximadamente 4 veces su largo en otros dos baños calientes con menor contenido de dimetilformamida, se lavaron con agua en otros baños, y se secaron sobre cilindros de estirado calientes. Después del secado se procedió a un nuevo estiraje en 25 % de su largo.

Se determinó el grado de blancura de estos hilos. Como medida del grado de blancura sirvió el cociente de la remisión a 426 μ m (R_{426}), dividido por el valor de la claridad.

Los hilos obtenidos fueron tratados con vapor de 110° C, y en una tricoteza circular de la casa Velha fueron transformados en una manga de punto.

210 Los valores textiles indicados en la tabla 2 fueron determinados después del tratamiento con vapor. La manga de punto se lavó varias veces, se secó y se ensayó en un comprobador de arco conforme a DIN 54334.

215 El ensayo de la termooestabilidad se efectuó en el polvo del polímero, y en parte también en los hilos hilados a partir de él.

220 El polvo del polímero se tamizó y se cargó térmicamente durante dos horas en una estufa de desecación a 150° C. Las medidas de la emisión se llevaron a cabo con el fotómetro de emisión "Elrepha" de la casa Zeiss. La claridad se determinó con un filtro medidor de colores FMY/C que estaba igualado con un standard de trabajo MgO contrastado; el valor R_{426} se averiguó con ayuda del filtro R 42 (longitud de onda del punto esencial: 426 μ m).

225 Los resultados obtenidos han sido reflejados en las tablas 1 y 2.

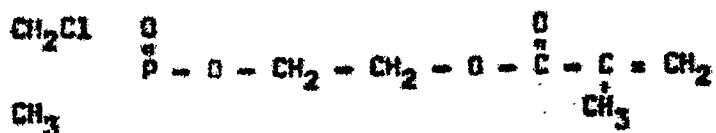
Ejemplo 2

230 De acuerdo con el ejemplo 1, y a efectos de comparación, se obtuvo otro copolimerizado, hilándose hilos a partir de él. Las condiciones distintas de ensayo y los resultados obtenidos pueden apreciarse en las tablas 1 y 2 siguientes.

Ejemplo 3

Se repitió el ejemplo 1, si bien se copolimerizaron 14 partes en peso de un compuesto de la fórmula

235



240

con 71 partes en peso de nitrilo acrílico y 15 partes en peso de cloruro de vinilideno. Las condiciones distintas de ensayo y los resultados obtenidos han sido reflejados en las tablas 1 y 2 siguientes.

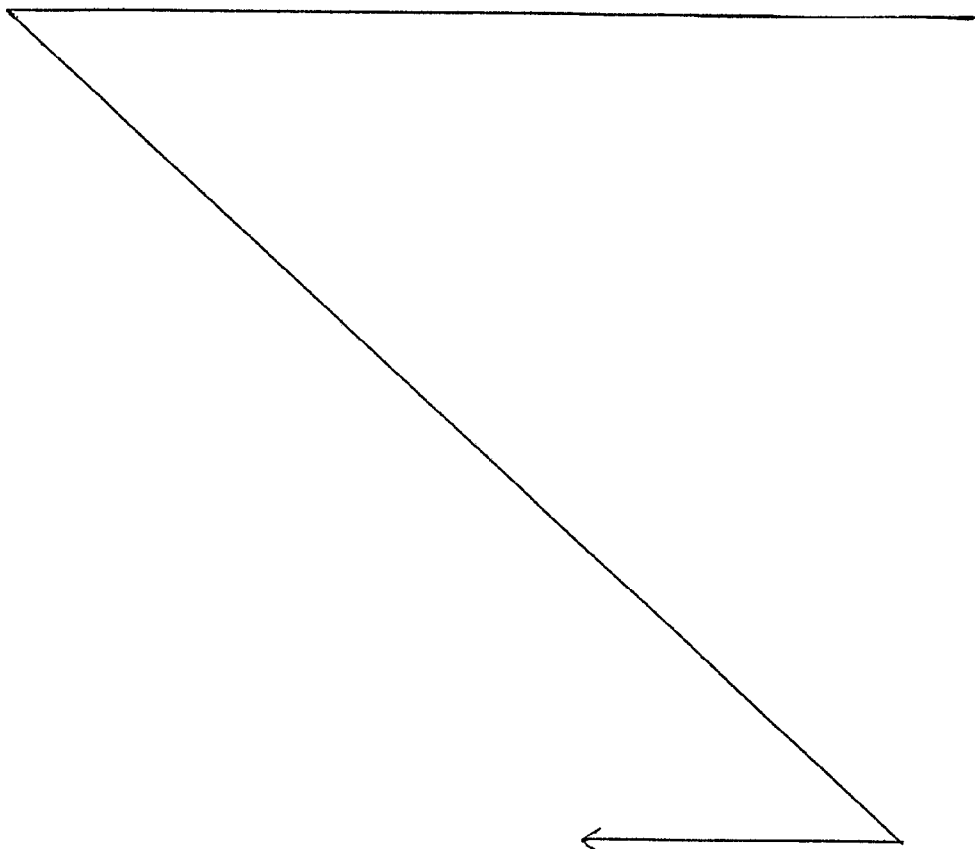


Table 1

Ejemplo no	Derivado fosfórico (PD)	Composición de los monómeros en % en peso	Propiedades del polímero Índice de refracción % de p % de Cl	Claridad (%) previa al cabo de 2 h. a 150°C
243 1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2$	72 % ACN 15 % VCl ₂ 13 % PD	1,8 1,5 12,7	86,2 37,6
250 2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \\ \\ (\text{comparativo})\text{CH}_3 \end{array} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3$	75 % ACN 15 % VCl ₂ 10 % PD	1,9 1,7 13,1	85,0 22,5
255 3	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2$	71 % ACN 15 % VCl ₂ 14 % PD	2,1 1,6 15,1	84,9 68,7

ACN = nitrilo acrílico
VCl₂ = cloruro de vinilideno
PD = derivado fosfórico

Table 2

Eje pila	Hilos							Rango de punto			
	Conce- pción de soly- ción de hilatura % en peso	Título tex	Resis- tencia a la rotura p/tex	Alarga- miento de rotu- ra %	Conte- nido resid- ual de DMF %	Clarified on % pres- ión de 2 h. a 150°C	Grado de cusa R 426 claridad		Peso por unidad de super- ficie, g/m ²	Número de mallas por cm ²	Ensayo de combustión según DIN 54.331 comprobador de arco
265	25	38	20	25	0,10	79	41	0,91	370	120	Las 7 muestras se ex- tinguieron inmediata- mente después de reti- rada la llama; recorrido de combustión 32s
270	24	49	21	31	0,20	76	23	---	440	120	Las 7 muestras se ex- tinguieron inmediata- mente después de reti- rada la llama; recorrido de combus- tión: 30s
275	22	39	10	26	0,20	---	---	1,03	420	130	Las 7 muestras se ex- tinguieron inmediata- mente después de reti- rada la llama; recorrido de combus- tión: 29s

285 De los resultados de las tablas se desprende que en
hilos y fibras de modacril, y en los copolimerizados base de
ollos, la termestabilidad depende fuertemente de la clase del
derivado de fósforo empleado. En un contenido de fósforo apro-
ximadamente igual en el copolímero, si bien la protección con-
290 tra las llamas es prácticamente la misma al emplearse deriva-
dos del ácido fosfínico y derivados de fosfinóxidos, después
de una carga de temperatura muestra en cambio el copolimeriza-
do modificado con derivados de fosfinóxidos una fuerte oscu-
ración, que se pone claramente de manifiesto en los valores
295 de claridad indicados.

Asimismo se infiere de los resultados de las medi-
ciones, que en fibras consistentes en copolimerizados con com-
puestos de la fórmula I, con $R_1 = CH_2Cl-$, no puede medirse un
rilleo alguno. Los hilos de acuerdo con el ejemplo 3 presentan
300 en un examen visual una transparencia total, mientras que los
hilos conforme al ejemplo 1 ofrecen un ligero enturbamiento.
Los hilos del ejemplo de comparación 2 aparecen fuertemente
amarillentos.

Esta Patente de Invención se corresponde a la depo-
305 citada en Alemania (República Federal Alemana) con el número
P 24 49 468.6 y el P 24 49 467.5 y tiene prioridad de fecha 19
de Octubre de 1974 por acogerse a los beneficios del artículo
21 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artí-
culo 4º del Convenio de la Unión de París.

310

REIVINDICACIONES

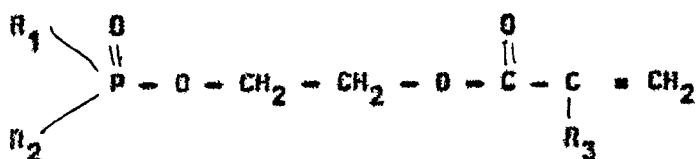
1).- Procedimiento para la obtención de fibras e hilas de modacrilato protegidos contra las llamas, con termo- estabilidad mejorada, caracterizado porque se copolimerizan 35 a 65 % en peso de nitrilo acrílico,

315

5 a 45 % en peso de cloruro de vinilo, bromuro de vinilo y/o cloruro de vinilideno,

5 a 30 % en peso de derivados del ácido carboxiléfico de fórmula I

320



en la que R₁ representa un radical alcohilo inferior con no más de 8 átomos de carbono o el grupo CH₂Cl-, R₂ un radical alcohilo inferior con no más de 8 átomos de carbono, en el que un átomo de hidrógeno puede estar sustituido por un átomo de halógeno en el caso de ser R₁ igual a CH₂Cl, y R₃ un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y

325

0 a 15 % en peso de otros compuestos no saturados, con doble enlace activado, disolviéndose los productos poliméricos obtenidos en disolventes apráticos, e hilándose en forma de hilos o de fibras las soluciones de hilatura así obtenidas, eventualmente después de la edición de otras sustancias auxiliares.

330

2).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque en el copolimerizado se emplean pro-

335 foratamente 8 a 20 % en peso de sillares de derivados del ácido carboxifosfónico de acuerdo con la fórmula 1.

3).- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE FIBRAS E HILOS DE BODACILO PROTECTO: CONTRA LAS LLAMAS, CON TERMO ESTABILIDAD "MEJORADA".

340 Esta Memoria consta de 16 hojas foliadas y una no foliada por un solo lado de sus caras.

Madrid, 13 de Octubre de 1975

