

44203

PATENTE DE INVENCION
Le A 16 108-Sp.

Int. Cl.: C08F, D06P

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ADITIVOS DE
TENIDO POLIMEROS.

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,
residente en Leverkusen-Bayerwerk, República
Federal Alemana.

El objeto de la invención son copolímeros con ele-
vado contenido en grupos sulfonato, que con polímeros de mo-
dacrilo conteniendo halógeno dan unas mezclas compatibles,
de las cuales se pueden obtener cuerpos conformados, tales
5 como, por ejemplo, fibras o láminas, con una afinidad mejora

da para los colorantes básicos.

La invención se refiere además a un procedimiento para la obtención de tales aditivos de tñido polímeros.

5 Las fibras de acrílo y modacrilo, los hilos obtenidos de ellas así como las estructuras laminares textiles fabricadas de estos materiales se tñen, hoy día, principalmente con colorantes catiónicos, ligándose sus centros básicos ionógicamente a los grupos ácidos del polímero de la fibra. El comportamiento colorístico de una fibra se determina críticamente por su contenido en grupos ácidos afines al colorante. Frecuentemente es posible aumentar dirigidamente su concentración, por ejemplo, mediante la incorporación de comónómeros que contienen grupos carboxilo o grupos sulfonato en la cadena del polímero de la fibra. Una buena característica de tñido se logra, especialmente al aprovechar procedimientos de tñido racionales, mediante proporciones de incorporación del componente ácido de 0,5 a 2,0 moles-%.

15 En la tecnología de la fabricación de fibras también es conocido el mejorar el comportamiento al tñido de las fibras y de los materiales fabricados de ellas mezclando un componente polímero adecuado con un contenido muy elevado de agrupaciones afines a los colorantes con el polímero formador de la fibra.

25 Tales "concentrados" deben cumplir las siguientes exigencias si han de ser utilizables como aditivos para fibras básicamente tñibles de polímeros de acrílo o de modacrilo:

30 El componente adicional polímero ha de ser soluble en los disolventes empleados para el hilado y deben formar mezclas compatibles con el polímero formador de la fibra, tan

to en solución como también en la fibra libre de disolvente.

5 El aditivo ha de estar coordinado con el polímero de base a aprestar, tanto en su composición como en su peso molecular, de manera que no se presente ningún deterioro en las propiedades de las fibras, por ejemplo, fragilación, una disminución de la temperatura de plastificación o unas propiedades más desfavorables a la combustión en las fibras de modacrilo de difícil inflamabilidad.

10 El aditivo polímero con un alto contenido de componente comonomero ácido, especialmente de uno conteniendo grupos sulfonato, no deberá ser soluble en agua debido a que, en este caso, puede ser extraído por lavado, por ejemplo, en los procesos de hilado húmedo o durante los varios tratamientos posteriores a los que normalmente se somete la fibra.

15 El empleo de tales aditivos de tñido es especialmente importante para las fibras de polímeros de modacrilo conteniendo halógeno, que se obtienen según procedimientos, en los cuales una incorporación directa de comonomeros de tñido iónicos no se logra o sólo en forma incompleta, tal como
20 por ejemplo, en la copolimerización en emulsión de acrilonitrilo/cloruro de vinilo o acrilonitrilo/cloruro de vinilideno.

25 Para estos sistemas especiales se obtienen, debido a las exigencias ya mencionadas respecto a la constitución de los aditivos de tñido polímeros, los siguientes puntos de referencia:

30 El contenido en grupos sulfonato en el aditivo de tñido se ajustará lo más alto posible, a concentraciones $> 4,0$ moles-%, para poder limitar a un mínimo la cantidad de aditivo en la fibra a aprestar. Para excluir una solubilidad

en agua del aditivo no se deberá sobrepasar una concentración límite crítica superior del componente ácido, que se ajustará a un valor de 12 a 15 moles-%.

5 Por razones de la compatibilidad y para mantener la difícil inflamabilidad en las fibras de modacrilo a aprestar, se incorporará un componente halogenoso en el aditivo de teñido.

10 El aditivo de teñido polímero se compensará con respecto a su peso molecular medio al polímero de la fibra, debiéndose ajustar, por lo tanto, pesos moleculares de 10 000 a 100 000. Debido al elevado contenido en grupos ácidos deberá ser la distribución del peso molecular del aditivo lo más estrecha posible y ser reducida la inconsistencia química, ya que, en caso contrario, es de temer que las partes de bajo
15 peso molecular sean en mayor grado extraídas por el lavado con agua.

Las posibilidades para la obtención de los aditivos de teñido polímeros, que, respecto a su constitución, presenten las características mencionadas, son extremadamente limitadas en términos de proceso.
20

Así se aprecia, en la patente canadiense 704 778, que en la polimerización en emulsión de acrilonitrilo/cloruro de vinilo la incorporación de acrilamidas y metacrilamidas conteniendo grupos sulfonato, también en las concentraciones
25 relativamente bajas mencionadas, sólo se logra en presencia de un exceso de monómero correspondiente. Esto vale, en forma más o menos destacada, para todos los procedimientos de polimerización realizables en medios de reacción acuosos. En estos casos se observa, especialmente al emplear el comonomero ácido en concentraciones mayores, un desarrollo bifásico de
30

la polimerización, de manera que el componente iónico se polimeriza principalmente en solución acuosa, donde queda entonces desproporcionalmente incorporado con respecto a la polimerización en el micelo o en el gránulo monómero esponjado.

5 Los polímeros que se obtienen presentan una alta inconsistencia química y molecular y tienen un contenido de componente conteniendo grupos sulfonato que no corresponde en mucho a la concentración antes indicada. Esta tendencia será más pronunciada contra mayor sea la concentración del componente ácido.

10

Más ventajoso para la obtención de copolímeros con un elevado contenido en grupos sulfonato, y que además presenten alta consistencia química y molecular, es una polimerización en fase homogénea, teniendo a este respecto especial importancia la polimerización en solución. Sin embargo, es necesario emplear comonómeros conteniendo grupos sulfonato activos en la polimerización, que simultáneamente han de presentar también un comportamiento de copolimerización favorable con los demás componentes monómeros presentes en el sistema.

15

20 Por la patente de la República Democrática Alemana 80 551 se conoce la obtención de copolímeros según el procedimiento de la polimerización en solución iniciada radicalmente, a partir de las sales de ácidos sulfónicos insaturados, especialmente de las sales del ácido alil- y metililsulfónico con acrilonitrilo y cloruro de vinilideno. Las actividades de polimerización relativamente muy reducidas de los componentes ácido sulfónico mencionados exigen, sin embargo, que para la obtención de copolímeros utilizables se hayan de mantener, además de largos tiempos de reacción, también complicadas

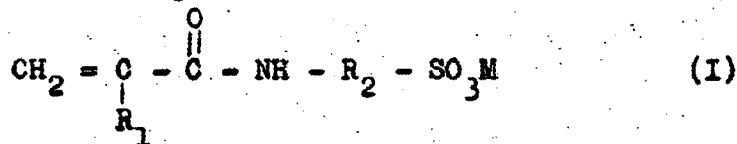
25

30 prescripciones de dosificación.

5 Se ha descubierto ahora que se obtienen aditivos de
teñido polímeros para fibras de polímeros de modacrilo conte-
niendo halógeno, si se copolimerizan los componentes monóme-
ros (A), (B) y (C) mencionados a continuación en determinadas
proporciones cuantitativas.

10 El objeto de la invención es, por lo tanto, un pro-
cedimiento para la obtención de aditivos de teñido polímeros
con alto contenido en grupos sulfonato, que se caracteriza
porque mediante iniciación radical con disolventes apróticos
conteniendo amidas a temperaturas de 20 - 80°C se copolimeri-
zan:

(A) 4 a 10 moles-% de una amida de ácido acrílico o metacríli-
co de fórmula general I



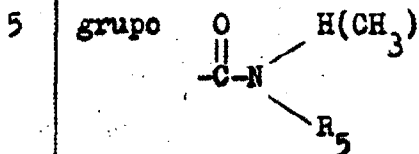
15 donde R₁ significa H o CH₃, R² significa un resto alquileo
de cadena recta o ramificada, en caso dado sustituido por gru-
pos arilo, o un resto arileno y M significa un grupo amonio
primario, secundario, terciario o cuaternario, un catión de
litio o un equivalente de catión de Mg;

20 (B) 10 a 50 moles-% de cloruro de vinilo y/o cloruro de vini-
lido y/o bromuro de vinilo y

25 (C) 30 a 80 moles-% de, como mínimo, otro compuesto etilénica-
mente insaturado, libre de halógeno, que sea copolimerizable
con los componentes mencionados bajo (A) y (B), de fórmula
general II



donde R₃ significa H o CH₃ y R₄ significa el grupo -C≡N, el grupo $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{-C-O-R}_5 \end{array}$, donde R₅ significa un resto alquilo con hasta 4 átomos de carbono, o el

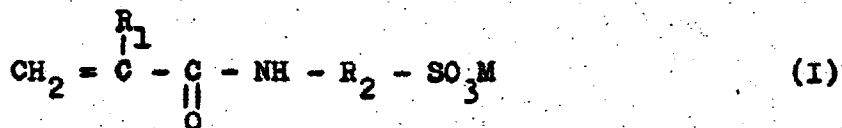


donde R₅ tiene el significado mencionado.

Objeto de la invención son, además, los aditivos de

tenido polímeros que contienen, en distribución estadística:

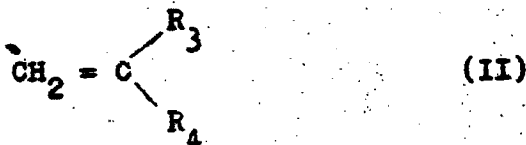
10 (A) 4 a 10 moles-% de una amida de ácido acrílico o metacrílico de fórmula general I



donde R₁, R₂ y M tienen el significado arriba indicado;

(B) 10 a 50 moles-% de cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno y/o bromuro de vinilo y

15 (C) 30 a 80 moles-% de, como mínimo, otro compuesto etilénicamente insaturado, libre de halógeno, de fórmula general II



donde R₃ y R₄ tienen el significado arriba indicado, y que presentan una viscosidad límite $[\eta]_{\text{DMF}}$, medida en dimetil-

formamida, de 0,1 a 3,0 [dl/g].

5 Como disolventes para el procedimiento de la presente invención son, ante todo, adecuados aquellos disolventes apróticos conteniendo amida, que se emplean preferentemente también para el hilado de polímeros de acrílo y modacrilo. Como disolventes especialmente favorables son de mencionar dimetilformamida y dimetilacetamida.

10 Para desarrollar, por una parte, la transformación de los monómeros mencionados en forma económicamente justificable y, por otra parte, garantizar en cada fase de la polimerización un desarrollo homogéneo, se ajustará la proporción en peso entre disolvente y monómeros dentro de límites determinados desde 90 : 10 hasta 40 : 60. Como margen preferente vale el de 80 : 20 hasta 50 : 50.

15 Es ventajoso que las acril- y metacrilamidas que contienen grupos sulfonato, mencionadas bajo (A), ante todo, en forma de sus sales amónicas, presenten una alta solubilidad en los disolventes apróticos que contienen amida, que también se mantenga en presencia de los otros comonómeros mencionados bajo (B) y (C) y en presencia del polímero que se forma. De esta manera se explica su actividad de polimerización claramente incrementada, que se presenta claramente en comparación con los ácidos sulfónicos libres o sus sales alcalinas y alcalinotérreas. Un efecto acelerador de la polimerización especial se observa cuando se emplean amoniosulfatos formados de aminoalcoholes, especialmente de 2-metilamino-etanol.

25 La obtención de los aditivos de tñido según el procedimiento de la presente invención se efectúa a temperaturas de 20 - 80°C. Como los disolventes apróticos mencionados tie-

nen un alto efecto transmisor, que se refuerza claramente según crece la temperatura, las temperaturas de reacción superiores a 60°C son poco adecuadas para la obtención de aditivos de tñido utilizables, máxime cuando bajo los efectos del disolvente también se presentan descoloreamientos más fuertes del polímero que contiene halógeno. La polimerización se efectúa preferentemente dentro del margen de temperaturas entre 30 y 60°C.

La iniciación de la polimerización se puede efectuar en el mencionado margen de temperaturas sólo mediante sistemas iniciadores radicales especialmente activos. Son, ante todo, adecuados los iniciadores del tipo Redox, entre los cuales han demostrado ser especialmente eficaces los sistemas peroxodisulfato amónico/ácido oxálico, hidroperóxido tero.butílico/ácido benzenosulfínico y peroxodisulfato amónico/ácido hidroximetanosulfínico, o bien su sal de cinc.

Los componentes del sistema iniciador se emplean, referido a la cantidad de moles total de los monómeros empleados, en concentraciones desde 0,01 a 2,0 moles-%, preferentemente en cantidades de 0,05 a 1,0 moles-%.

La fijación de la concentración más favorable en cada caso y la selección de las proporciones entre agente de oxidación y agente de reducción depende, ante todo, del peso molecular medio a ajustar en el aditivo de tñido polímero. También se ha observado que en presencia de los sistemas iniciadores Redox especialmente eficaces mencionados, la velocidad de polimerización así como también el nivel absoluto de la transformación, se pueden aumentar si al disolvente aprótico se le agrega agua en concentración limitada. Sin perturbar esencialmente el desarrollo de la polimerización se pue-

de agregar hasta un 10 % en peso de agua, referido a la cantidad total del disolvente empleado. El óptimo de eficacia se ha hallado en cantidades adicionales de un 5 a 7 % en peso.

5 Para obtener, según el procedimiento de la presente invención, aditivos de tinte polímeros con una alta consistencia química y molecular, es necesario polimerizar los componentes monómeros (A), (B) y (C) en una proporción determinada previamente dada por sus parámetros de copolimerización y prestar atención a una amplia constancia de esta proporción
10 durante toda la transformación. En muchos casos, se pueden ajustar tales condiciones en forma sencilla, presentando en un procedimiento de trabajo por tandas todos los componentes del sistema y polimerizando sin ulteriores medidas hasta altos grados de transformación. Esto vale, dentro del margen de la
15 invención, especialmente para los sistemas en los cuales, como componente que contiene halógeno, se emplea cloruro de vinilideno que, debido a su favorable comportamiento de copolimerización con los monómeros mencionados bajo (A) y (C), fomentan la igualdad de la incorporación de todos los componentes del
20 sistema.

Al emplear cloruro de vinilo y bromuro de vinilo se desarrolla la conducción de la polimerización en forma más complicada, ya que los parámetros de la copolimerización muestran una relación desfavorable con la mayoría de los comonomeros mencionados bajo (C). Para obtener también en estos casos
25 polímeros con una consistencia química y molecular favorable, se desarrollará, para cada composición de polímero deseada, teniendo en consideración las velocidades de polimerización de cada caso, un esquema exactamente ajustado para la dosificación de todos los componentes del sistema.
30

Según el procedimiento de la presente invención deberá ascender la transformación, referida al componente amida que contiene grupos sulfonato empleado, como mínimo a un 50 %. En la mayoría de los casos, se logrará una transformación considerablemente mayor, de manera que las soluciones de polímero se pueden agregar una vez separadas las partes de monómero volátiles, inmediatamente como aditivos de teñido a las soluciones de hilado de modacrilo. Con transformación más reducida (< 80 %) se recomienda una elaboración en la que se precipita el polímero deseado y se recupera la amida de ácido acrílico o metacrílico, que contiene grupos sulfonato, que no ha sido reaccionada.

Las amidas de acrílo y metacrilo, que contienen grupos sulfonato, mencionadas bajo (A), que se hacen reaccionar con los comonómeros (B) y (C) a los aditivos de teñido polímeros de la presente invención, se obtienen según procedimientos conocidos:

1. Por reacción de acrílo- o metacrilonitrilo con compuestos monoclefínicos que presentan un enlace doble en posición final, en presencia de un agente de sulfonación.
2. Por reacción de cloruro de ácido acrílico o metacrílico con correspondientes ácidos aminosulfónicos o bien sus sales, en presencia de compuestos aceptores de ácido.

De las amidas de ácido acrílico y metacrílico, obtenibles según la reacción 1), ha demostrado ser, ante todo, adecuado el ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico para la obtención de los copolímeros de la presente invención, ya que en forma de sus sales amónicas presentan un comportamiento de copolimerización favorable.

De los compuestos obtenibles según la reacción 2)

es especialmente bien adecuado, para la obtención de los copolímeros de la presente invención, el ácido 4-metacrilamido-bencenosulfónico.

5 La incorporación de las amidas de ácido acrílico y metacrílico mencionadas bajo (A) se efectúa principalmente en forma de los correspondientes sulfonatos amónicos, que ya se forman antes del procedimiento de polimerización de los ácidos sulfónicos libres por neutralización con aminas primarias, secundarias y terciarias o con bases amónicas cuaternarias. La buena solubilidad que presentan tanto las amidas de 10 ácido acrílico y metacrílico, que contienen grupos amoniosulfonato, empleadas, como también los copolímeros formados de ellas junto con los componentes (B) y (C), en disolventes apróticos empleados, es la que permite una polimerización en 15 fase homogénea, de manera que los aditivos de tinte de la presente invención, debido al procedimiento, poseen una alta consistencia química y molecular.

Propiedades especialmente favorables las tienen los copolímeros que presentan estructuras amónicas formadas de 20 aminas conteniendo grupos hidroxilo; por ejemplo, aquéllas que se forman de 2-metilaminoetanol, dietanolamina o trietanolamina. Llama la atención el color natural relativamente reducido de tales copolímeros, que se refleja en el favorable color de la solución de polímero formada. Este factor favorece su empleo como aditivos de tinte en el terreno de las 25 fibras.

De los compuestos halogenados mencionados bajo (B) son, ante todo, adecuados el cloruro de vinilideno y el cloruro de vinilo para la obtención de los aditivos de tinte polímeros. Mediante su incorporación se fomenta la computibili- 30

dad de los polímeros que contienen grupos sulfonato con los polímeros de modacrilo que contienen halógeno a aprestar. Debido a su ventajoso comportamiento en la copolimerización se ha acreditado especialmente el cloruro de vinilideno que, ante todo en presencia del ulterior comonomero (C), permite la incorporación igualada del componente que contiene grupos sulfonato.

De los componentes monómeros mencionados bajo (C) son de indicar, en primer lugar, el acrilonitrilo, acrilato de metilo y N-terc.butilacrilamida. Los aditivos de teñido, que contienen estos monómeros mencionados, se destacan por unas propiedades especialmente favorables: Las fibras de modacrilo aprestadas en forma correspondiente no sólo se han mejorado en su comportamiento al teñido, sino que presentan, al mismo tiempo, unos valores más favorables con respecto a las solideces a la luz y un mayor brillo.

Los pesos moleculares medios \bar{M}_n de los aditivos de teñido polímeros se pueden ajustar, según el procedimiento de la presente invención, mediante variación de la concentración del catalizador o a través de la proporción disolvente/monómero previamente dada, dentro de amplios límites entre 5 000 y 300 000, correspondientes a índices de viscosidad límite $[\eta]_{DMF}$, medidos en dimetilformamida, de 0,1 a 3,0 [dl/g].

No se ha apreciado ninguna relación entre la eficacia de los aditivos de teñido y el nivel de su peso molecular medio. Sin embargo, es ventajoso compensar los pesos moleculares de los copolímeros de la presente invención con los de los polímeros de fibra de modacrilo a aprestar para excluir una influenciación negativa de importantes propiedades de las fibras dependientes del peso molecular y garantizar un desarro

llo seguro del proceso de hilado y de tratamiento ulterior bajo condiciones constantes. Por lo tanto, son especialmente adecuados como aditivos de teñido los copolímeros con pesos moleculares medios \bar{M}_n de 10 000 a 100 000, correspondientes a valores $[\eta]_{DMF}$ de 0,5 a 2,0 [dl/g].

Copolímeros preferentes son, por lo tanto, aquéllos que, en distribución estadística, presentan unidades estructurales de

(A) 4 a 10 moles-% de ácido 2-acrilamido-2-metil-propansulfónico, en forma de una sal amónica,

(B) 10 a 50 moles-% de cloruro de vinilideno y/o cloruro de vinilo,

(C) 30 a 80 moles-% de acrilonitrilo y/o acrilato de metilo y/o N-terc.butilacrilamida

y que tienen una viscosidad límite $[\eta]_{DMF}$ medida en dimetilformamida, de 0,5 a 2,0 [dl/g].

Los índices de viscosidad límite $[\eta]_{DMF}$ mencionados en la descripción y en los ejemplos a continuación, se determinaron, siempre que no se indique otra cosa, a 25°C en dimetilformamida, al que para eliminar el efecto de electrolito se le agregaron un 0,3 % en peso de nitrato sódico (véase Hans-Georg Elias: "Makromoleküle" página 265, Hüthig und Wepf Verlag, Basel-Heidelberg (1971)).

En los pesos moleculares medios \bar{M}_n mencionados se trata de valores medios numerales que se pueden determinar osmométricamente.

Ejemplo 1

Las siguientes soluciones y mezclas se emplean en la polimerización en solución descrita en el ejemplo:

- I 13.720 g de dimetilformamida
1.155 g de agua desionizada
- II 3.300 g de dimetilformamida
1.238 g de ácido 2-acrilamido-2-metil-propansulfónico
(AMPS)
437 g de 2-metilamino-etanol
- III 4.125 g de acrilonitrilo
2.888 g de cloruro de vinilideno
- IV 990 g de dimetilformamida
19,8 g de peroxidisulfato amónico
- V 990 g de dimetilformamida
23,1 g de ácido oxálico.

En un autoclave de 40 litros de capacidad de acero VA, dotado de agitador de ancla, se introduce la mezcla de DMF/agua (I) y a 50°C se enjuaga con nitrógeno. La solución de sal de AMPS (II) obtenida por neutralización (a 0°C) se reúne con el producto introducido y a continuación se llena la mezcla de monómeros (III). Después de alcanzarse la temperatura de reacción de 50°C se ajusta, en el autoclave cerrado, una presión de 1,5 bar. La polimerización se inicia ahora mediante adición de las soluciones de iniciador IV y V.

Con una velocidad de agitación de 50 rpm se alcanza, después de 12 horas, un contenido en sólidos en la solución de un 23,0 % en peso, lo que corresponde a una transformación de un 71 %.

Mediante dosificación ulterior de peroxidisulfato amónico y ácido oxálico se puede aumentar más aún la transformación. Se demostró, sin embargo, que las soluciones de polímero con transformaciones de > 70 %, después de separar las partes de monómero volátiles no reaccionadas (acrilonitrilo y

cloruro de vinilideno), se pueden mezclar directamente como aditivo de teñido con las soluciones de hilado de polímeros de modacriló que contienen halógeno.

5 Más ventajoso es una precipitación del polímero que contiene grupos sulfonato de la solución diluída con agua y/o metanol mediante adición de electrolito.

El polímero que se obtiene con una transformación de un 71 % tiene la siguiente composición:

69,5 moles-% de acrilonitrilo
10 25,3 moles-% de cloruro de vinilideno
5,2 moles-% de AMPS como sal amónica del 2-metilaminoetanol
[η]_{DMF} = 0,85 [dl/g].

Ejemplo 2

15 Las siguientes soluciones y mezclas se emplean en la polimerización en solución descrita en el ejemplo:

I 200 g de dimetilformamida
75,0 g de ácido 2-acrilamido-2-metil-propansulfónico
(AMPS)
26,5 g de 2-metilaminoetanol
20 II 275 g de acrilonitrilo
150 g de cloruro de vinilideno
III 61 g de dimetilformamida
1,2 g de peroxidisulfato amónico
IV 60 g de dimetilformamida
25 1,4 g de ácido oxálico.

En un recipiente de vidrio esmerilado de 2 litros de capacidad, dotado de un refrigerador de reflujo enfriado

con agua de hielo, un agitador de rejilla y un tubo introductor de gas, se introducen 900 g de dimetilformamida y se enjuaga con nitrógeno a 50°C. La solución de sal amónica (I) y la mezcla de monómeros (II) se mezclan con el producto introducido. Después de alcanzar la temperatura de reacción de 45°C se inicia la polimerización mediante adición de las soluciones III y IV.

Para determinar la composición del polímero que se forma y su índice de viscosidad límite $[\eta]_{DMF}$ en dependencia de la transformación, se toman del preparado, cada hora, muestras y de ellas se aísla el polímero por precipitación.

Se obtiene la relación representada a continuación en la tabla:

Duración de la transformación [horas]	Transformación [%]	Composición del polímero			Viscosidad $[\eta]_{DMF}$ [dl/g]
		Acrilónitrilo	$[\text{mol-}\%]$ Cloruro de vinilideno	Sal de AMPS	
1,0	15,5	76,3	18,2	5,5	1,08
2,0	25,7	77,2	17,6	5,2	1,08
3,0	33,3	76,7	18,0	5,3	1,08
4,0	37,7	76,9	17,9	5,2	1,09
5,0	41,0	76,1	18,6	5,3	1,06
6,0	44,5	76,7	18,2	5,1	1,06
7,0	47,0	76,7	18,2	5,1	1,01
12,0	62,0	76,1	18,7	5,2	1,02

Los resultados indican que, según el procedimiento de la presente invención, se forman polímeros con mayor consistencia química y molecular.

Ejemplo 3

Las siguientes soluciones y mezclas se emplean en la polimerización en solución descrita en el ejemplo:

- 5 I 624 g de dimetilformamida
52,5 g de agua desionizada
- II 150 g de dimetilformamida
56,4 g de ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico (AMPS)
20,0 g de 2-metilamino-etanol
- 10 III 201,5 g de acrilato de metilo
117,5 g de cloruro de vinilideno
- IV 45 g de dimetilformamida
0,75 g de peroxidisulfato amónico
- 15 V 45 g de dimetilformamida
0,9 g de ácido oxálico.

En un recipiente de reacción de vidrio de 2 litros de capacidad, dotado de un dispositivo agitador, un refrigerador de reflujo enfriado con agua de hielo y una tubería para la introducción de gas, se introduce la mezcla de DMF/agua (I) y a 50°C se enjuaga con nitrógeno. La solución (II) preparada a 0°C de la sal AMPS-amonio se reúne con el producto introducido. Después de agregar la mezcla de monómero (III) y después de ajustar la temperatura de reacción a 55°C se inicia la polimerización mediante adición de las soluciones de iniciador (IV) y (V).

Después de 5 horas se determina el contenido en sólidos de la solución en 27 % en peso; esto corresponde a una transformación de un 87,5 %. El polímero obtenido por precipi

tación de la solución de polímero obtenida (transformación 87,5 %) presenta la siguiente composición:

61,2 moles-% de acrilato de metilo

31,9 moles-% de cloruro de vinilideno

5 6,9 moles-% de ácido 2-acrilamido-2-metil-propansulfónico
(como sal amónica del 2-metilaminoetanol)

$$[\eta]_{DMF} = 0,64 \text{ [dl/g]}.$$

Ejemplo 4

10 Las siguientes soluciones y mezclas se emplean en la polimerización en solución descrita en el ejemplo:

I 936 g de dimetilformamida
79 g de agua desionizada
281,4 g de N-terc.butilacrilamida

15 II 225 g de dimetilformamida
84,6 g de ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico
(AMPS)
30,0 g de 2-metilamino-etanol

III 67,5 g de dimetilformamida
1,5 g de peroxidisulfato amónico

20 IV 67,5 g de dimetilformamida
1,8 g de ácido oxálico.

25 En recipiente de reacción de vidrio de 2 litros de capacidad, dotado de dispositivo agitador, de un refrigerador de reflujo enfriado con agua de hielo y un tubo para la introducción de gas, se introduce la solución de N-terc.butilacrilamida (I) y a 50°C se enjuaga con nitrógeno. La solución de AMPS-sal amónica (II), obtenida a 0°C por neutralización, se reúne con el producto introducido. Después de agregar

157 g de cloruro de vinilideno y después de ajustar la temperatura de reacción a 50°C se inicia la polimerización mediante adición de las soluciones de iniciador (III) y (IV).

5 Después de 6 horas se alcanza un contenido de sólidos en la solución de un 24 % en peso, lo que corresponde a una transformación de un 75 %.

El polímero obtenido por precipitación después de este período de reacción de la solución tiene la siguiente composición:

- 10 48,3 moles-% de N-terc.butilacrilamida
13,3 moles-% de cloruro de vinilideno
8,4 moles-% de ácido 2-acrilámico-2-metil-propansulfúrico
(como sal amónica del 2-metilaminoetanol)

$$[\eta]_{DMP} = 0,52 \text{ [dl/g]}.$$

15 Ejemplo 5

Las siguientes soluciones y mezclas se emplean en la polimerización en solución descrita en el ejemplo:

- I 500 g de dimetilformamida
50 g de agua desionizada
- 20 II 335 g de dimetilformamida
70,6 g de ácido 4-metacrilamido-bencenosulfónico
29,4 g de trietilamina
- III 187,5 g de acrilonitrilo
131,2 g de cloruro de vinilideno
- 25 IV 45 g de dimetilformamida
0,9 g peroxidisulfato amónico
- V 45 g de dimetilformamida
1,05 g de ácido oxálico.

En un recipiente de reacción de vidrio de 2 litros de capacidad, dotado de un refrigerador de reflujo enfriado con agua de hielo, un dispositivo agitador y un tubo para la introducción de gas, se introduce la mezcla de DMF/agua (I) y a 50°C se enjuaga con nitrógeno durante unos 30 minutos. La solución (II) de la sal trietilamónica del ácido 4-metacrilamido-bencenosulfónico, obtenida a 0°C por neutralización, se reúne con el producto introducido. La polimerización se inicia después de la adición de la mezcla de monómero (III) y después de ajustar la temperatura de reacción a 50°C mediante adición de las soluciones de iniciador (IV) y (V).

Después de 10 horas se determina un contenido en sólidos en la solución de un 20,5 % en peso, lo que corresponde a una transformación de un 60 %.

De la solución de polímero presentada con una transformación de un 60 % se obtiene por precipitación un polímero de la siguiente composición:

71,5 moles-% de acrilonitrilo

21,0 moles-% de cloruro de vinilideno

7,5 moles-% de ácido 4-metacrilamido-bencenosulfónico

(como sal amónica de la trietilamina)

$[\eta]_{DMF} = 0,51 \text{ [dl/g]}$.

Ejemplo 6

Las siguientes soluciones y mezclas se emplean en la polimerización en solución descrita en el ejemplo:

I 670 g de cloruro de vinilo

 210 g de acrilonitrilo

	II	1000	g de dimetilformamida
		90	g de ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico (AMPS)
		32,5	g de 2-metilamino-etanol
5	III	170	g de dimetilformamida
		4,5	g de peroxidisulfato amónico
	IV	170	g de dimetilformamida
		5,25	g de ácido oxálico
<hr/>			
10	V	890	g de dimetilformamida
		195	g de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS)
		70,5	g de 2-metilamino-etanol
	VI	570	g de dimetilformamida
		11,25	g de peroxidisulfato amónico
15	VII	570	g de dimetilformamida
		13,35	g de ácido oxálico
	VIII	1040	g de acrilonitrilo
		1700	g de cloruro de vinilo

En un autoclave de acero VA de 12 litros de capacidad, dotado de un agitador de ancla y cuatro depósitos de almacenamiento conectados a través de bombas de dosificación, se introduce la mezcla de acrilonitrilo/cloruro de vinilo (I). En el depósito de reacción herméticamente cerrado se introduce, a presión, la solución (II) del AMPS-sal amónica. Después de ajustar la temperatura de reacción a 35°C (presión interior: 4,0 bar) se inicia la polimerización mediante adición de las soluciones de iniciador (III) y (IV).

Después de 30 minutos se dosifican, en el transcur-

so de 10 horas, en forma igualada, las soluciones (V) a (VIII):

Solución V: 120 cc/hora
Solución VI: 60 cc/hora
5 Solución VII: 60 cc/hora
Solución VIII: 300 cc/hora

Después de una fase de dosificación durante 10 horas se para la polimerización mediante adición de 5 g de hidroquinonmonometiléter y la solución de polímero obtenida se elabora después de evaporar los componentes de monómero volátiles mediante precipitación del polímero.

Composición del polímero:

12,5 moles-% de acrilonitrilo
23,0 moles-% de cloruro de vinilo
15 4,5 moles-% de ácido 2-acrilamido-2-metil-propansulfónico
(como sal amónica del 2-metilamino-etanol)

$$[\eta]_{DMF} = 1,98 \text{ [dl/g]}$$

Rendimiento: 1250 g (transformación: 60 %, referido al acrilonitrilo y sal de AMPS).

20

NOTA .-

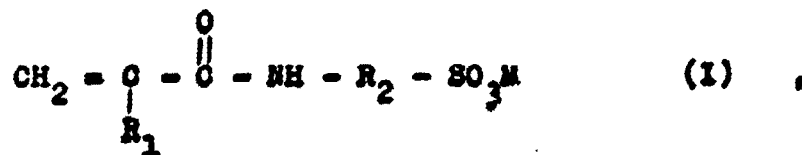
25 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania, bajo el número P 24 54 324.6, de fecha de 1^o de noviembre de 1.974, acogiéndose 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 ADITIVOS DE TEÑIDO
 5 POLIMEROS; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de aditivos de teñido polímeros con elevado contenido en grupos sulfonato, caracterizado porque mediante iniciación radical en disolventes apróticos que contienen amida se copolimerizan a temperaturas de 20 - 80°C;
 10

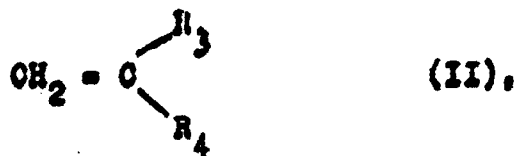
(A) 4 a 10 moles-% de una acril- o metacrilamida de fórmula general I



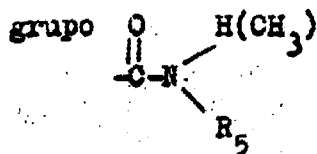
15 donde R₁ significa H o CH₃, R₂ significa un resto alquileo de cadena recta o ramificada, en caso dado sustituido por grupos arilo, o un resto arileno y M significa un grupo sónico primario, secundario, terciario e cuaternario, un catión de litio o un equivalente de catión Mg;

20 (B) 10 a 50 moles-% de cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno y/o bromuro de vinilo y

(C) 30 a 80 moles-% de, como mínimo, otro compuesto libre de halógeno, etilénicamente insaturado, que sea capaz de copolimerizar con los componentes mencionados bajo (A) y (B), de fórmula general II



donde R_3 significa H o CH_3 y R_4 significa el grupo $-C\equiv N$, el grupo $-C(=O)-R_5$, donde R_5 significa un resto alquilo con hasta 4 átomos de carbono, o el



SCHAFI.

5 donde R_5 tiene el significado indicado.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como disolvente para la copolimerización se emplea dimetilformamida o dimetilacetamida.

10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la copolimerización se efectúa a temperaturas de 30 - 60°C.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como iniciadores radicales para la copolimerización se emplean sistemas Redox.

15 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque como sistema Redox se emplea peroxodisulfato amónico/ácido oxálico.

20 6.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque como sistema Redox se emplea hidroperóxido terc.butílico/ácido bencenosulfínico.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 4 - 6, caracterizado porque a los disolventes apróticos que contienen amida se les agrega hasta un 10 % en peso de agua.

25 8.- Procedimiento para la obtención de aditivos de teñido polímeros, tal y como queda sustancialmente descrito

en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 26 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 NOV. 1975
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GOMEZ ACEBO Y MOUET
c/a. Fernando L. Gasta Fernández

