

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



20 MAR. 1978 (10) ES (11) (21)

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

NUMERO	468141 (10) A1
FECHA DE PRESENTACION	22 MAR. 1978

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO P 27 13 476.5			(32) FECHA 26 de marzo de 1.977	(33) PAIS Alemania.
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F 8/42	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA		
(64) TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS DE MOLDEO RESISTENTES A LA INFLAMACION, A BASE DE POLIMEROS DE ACRILONITRILLO.				
(71) SOLICITANTE (S) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.				
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.				
(72) INVENTOR (ES) Dr. Theo Neukam, Dr. Francis Bentz, Dr. Peter Hoffmann, Dr. Günther Nischk.				
(73) TITULAR (ES)				
(74) REPRESENTANTE GOMEZ ACEBO.				

La presente invención se refiere a estructuras resistentes a la inflamación, en especial, a estructuras resistentes a la inflamación a base de acrilonitrilo y a procedimientos para la obtención de tales estructuras.

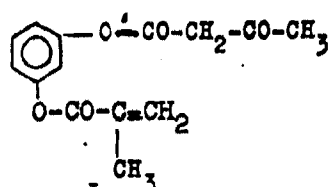
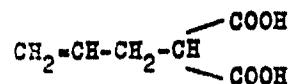
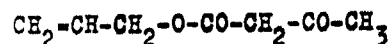
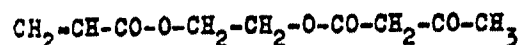
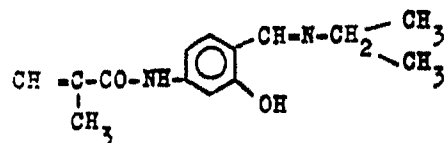
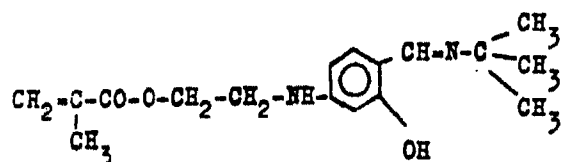
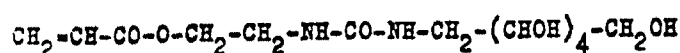
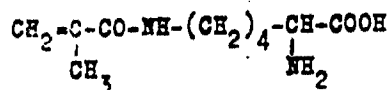
5 Los polímeros basados en acrilonitrilo ya son conocidos por ser altamente inflamables. Por esta razón se ha intentado, mediante la incorporación de monómeros que contienen halógeno, reducir su inflamabilidad. Tales comonómeros son, por ejemplo, bromuro de vinilo o cloruro de vinilideno. 10 Para obtener en efecto polímeros de acrilonitrilo de difícil inflamabilidad se precisa aproximadamente un 38-40% de cloruro de vinilideno. Sin embargo, esta alta proporción de comonómeros afecta seriamente las propiedades favorables de los polímeros de acrilonitrilo, por ejemplo, en el terreno de los filamentos sintéticos. Además, durante el proceso de combustión se forman 15 productos de descomposición tóxicos, tales como por ejemplo ácido clorhídrico, fosgeno, etc, por lo que en este caso también es solo posible utilizarlos en forma limitadas.

Se ha descubierto ahora que se pueden obtener polímeros de poliacrilonitrilo resistentes a las llamas o ininflamables sin la adición de comonómeros que contengan halógeno. Según la presente invención se obtienen por una parte estructuras resistentes a las llamas basadas en polímeros de acrilonitrilo teniendo un contenido de iones metal que están quelatados por grupos formadores de complejos. 25

Para obtener complejos de metal quelatados, tales como estos es primeramente necesario obtener un polímero de acrilonitrilo que contengan grupos que sean capaces de formar complejos de quelato con metales. 30

Para ello acrilonitrilo se puede copolimerizar con

comonómeros insaturados que ya tengan grupos formadores de complejos de metal. Ejemplos de tales comonómeros son los siguientes:

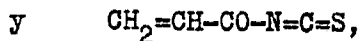
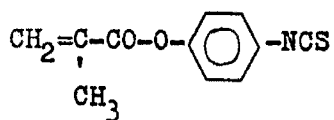


5

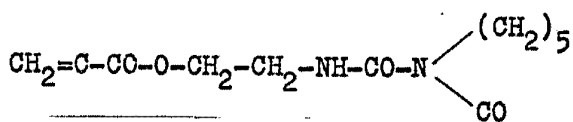
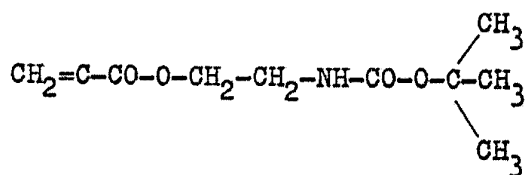
La copolimerización se efectúa en forma conocida por polimerización por precipitación, por emulsión o solución.

10

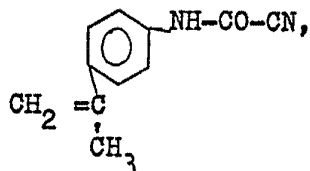
Sin embargo también es posible copolimerizar inicialmente el acrilonitrilo en forma conocida con comonómeros que contengan un grupo reactivo, preferentemente un grupo funcional que reaccione con -OH, -COOH, -NH₂ y -SH. Como ejemplos de estos comonómeros se mencionan los siguientes a continuación.



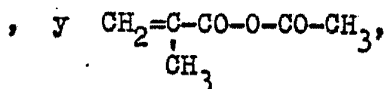
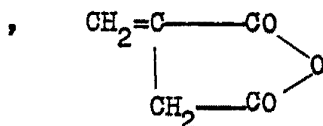
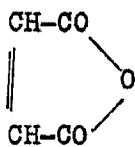
donadores de isocianato enmascarados, insaturados, tales como:



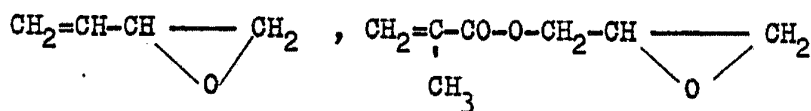
, y



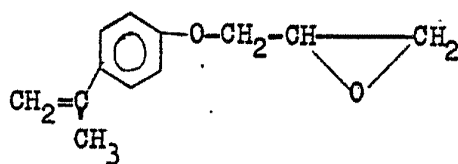
5 los anhídridos de ácido insaturados tales como



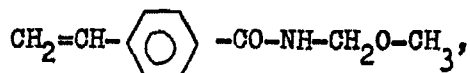
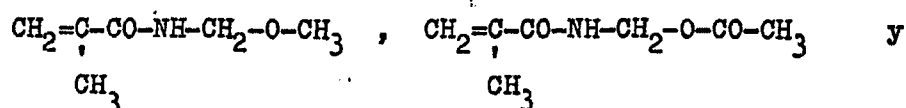
los oxiranos insaturados tales como



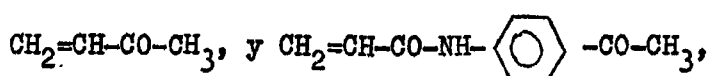
y



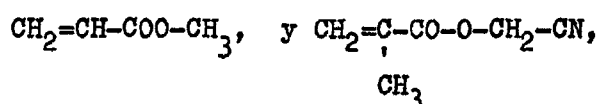
las N-metilolamidas insaturadas y sus éteres, tales como



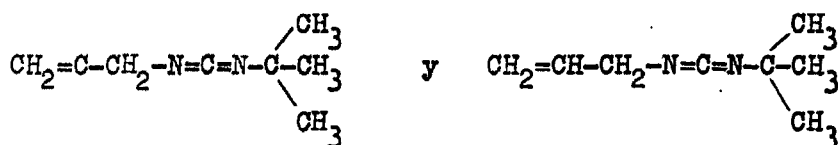
las cetonas insaturadas tales como



5 los ésteres insaturados, cuyo grupo éster puede estar activado, tales como



así como las carbodiimidas insaturadas tales como



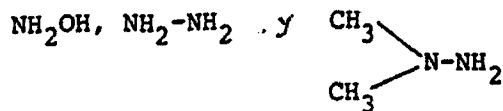
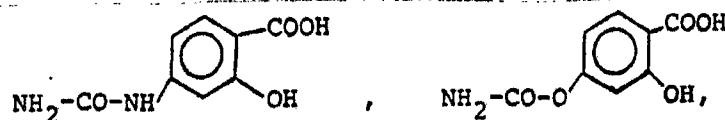
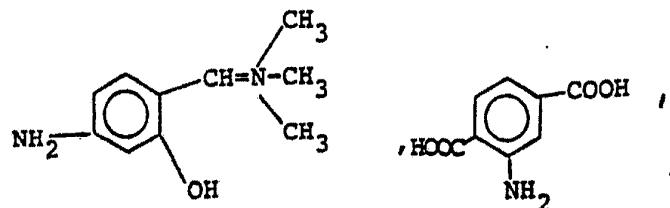
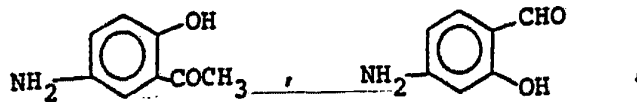
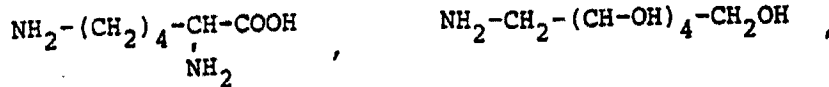
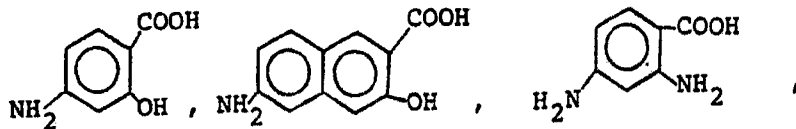
10 Compuestos especialmente adecuados son aquellos del tipo de las propiolactonas de vinilo (dicetenos) que se pueden hasta polimerizar con acrilonitrilo en solución acuosa con la estructura lactona intacta.

De esta manera se obtienen polímeros que contienen
 15 grupos reactivos. En una segunda fase estos grupos reactivos se hacen reaccionar con compuestos que, adicionalmente a un grupo capaz de la formación de complejo, contiene asimismo un grupo capaz de reaccionar con los grupos reactivos arriba mencionados, preferentemente un grupo OH, NH₂, SH ó COOH. Así,
 20 los polímeros de acrilonitrilo que son capaces de formar un complejo de quelato de metal con sales metálicas se forman me-

diante una simple reacción de adición o de condensación.

A continuación se señalan ejemplos de compuestos de este tipo que reaccionan con los grupos arriba mencionados y, que, al mismo tiempo, tienen grupos que forman complejos de quelatos de metal:

5



Las temperaturas de reaccion se encuentran dentro del margen de 0 a 150°C, según la reactividad de los reactivos a enlazar. Así, los poliacrilonitrilos que contienen grupos isocianatos, reaccionan, por ejemplo, a temperatura ambiente con los correspondientes compuestos que contienen amino, tales como por ejemplo ácido aminosalicílico y aminopirocatecol. Lo mismo vale para los polímeros que contienen, por ejemplo, estructuras de β -propiolactona.

Los polímeros de acrilonitrilo con estructuras carbodiimida reaccionan asimismo muy fácilmente con los grupos carboxilo a temperatura ambiente, tal como por ejemplo, con ácido aminotereftálico. Aquí reacciona el grupo carboxilo que no está en la posición orto al grupo amino.

La reacción de los donadores de isocianato con ácido aminosalicílico o lisina transcurre por el contrario a temperaturas superiores a 60°C, mientras la reacción de polímeros de acrilonitrilo conteniendo grupos éster con glutamina se efectúa convenientemente a unos 80°C. Estas reacciones se realizan ventajosamente en disolventes donde sean solubles los polímeros de acrilonitrilo. Entre estos son de mencionar especialmente dimetilformamida, dimetilacetamida y sulfóxido dimetílico. El desarrollo de los grupos formadores de complejo en los poliacrilonitrilos se fomenta por los grupos nitrilo de los poliacrilonitrilos mismos cuando se hacen reaccionar con reactivos especiales. Reactivos especiales de éstos son, por ejemplo, hidroxilamina e hidrazina, formándose en el primero de los casos ácidos hidroxánicos y en el último de los casos hidrazidinas. Estos grupos forman con metales muy fácilmente complejos de quelato de metal que le dan al polímero una estabilidad extraordinariamente buena contra la combustión. Con ayu-

da de estos reactantes es posible realizar la reacción también en sistema heterogéneo en presencia de agua.

La cantidad de comonomeros con grupos formadores de complejo en el polímero asciende a un 1-15% en peso, preferentemente 3-8% en peso.

Los polímeros de partida se obtienen según métodos tradicionales bien por polimerización de precipitación, preferentemente en agua, polimerización en emulsión o en disolventes. Aquí se emplean iniciadores conocidos, así, por ejemplo, combinaciones de persulfato/bisulfito, peróxido de hidrógeno/mercaptanos o ácido nítrico/ácido ascórbico.

Si la polimerización se ha realizado por polimerización de precipitación entonces los polímeros se disuelven, después de secar, en disolventes de poliacrilonitrilo y, siempre que ya posean grupos formadores de complejos provenientes de la polimerización, se elaboran preferentemente a cuerpos conformados y con especial preferencia a filamentos y fibras. Si los polímeros de acrilonitrilo preparados ya contienen los grupos reactivos arriba mencionados, que se han de hacer reaccionar con ulteriores reactantes que llevan grupos formadores de quelato, entonces se puede, como descrito, realizar estas reacciones en el disolvente para el polímero en una sola etapa y después conformar.

Terminado el proceso de conformación se hacen reaccionar los cuerpos conformados, preferentemente las fibras y los filamentos de estos nuevos polímeros con sales metálicas preferentemente con soluciones acuosas de estas sales, para la formación del complejo. Como sales metálicas son de mencionar, por ejemplo, las sales divalentes del manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, berilio, magnesio y estaño, los compuestos

trivalentes, del cromo, hierro, antimonio y bismuto y las sales tetravalentes del estaño y titanio.

Con preferencia se emplean los sulfatos, nitratos o cloruros hidrosolubles.

5 Una ventaja especial de la presente invención es que la formación de complejos se efectúa preferentemente a partir de solución acuosa dentro de un tiempo breve.

Las películas, filamentos, fibras y cuerpos conformados así obtenidos son, en la mayoría de los casos, total-
10 mente ininflamables siempre que la proporción metálica se haya seleccionado suficientemente alta. Esta se encuentra en los polímeros totalmente incombustibles en una magnitud de un 4 hasta 8%. Con concentraciones más reducidas, tales como 1-3% se puede ajustar el comportamiento a la inflamación, de manera
15 que si bien sea posible una inflamación la propagación de la zona inflamada se desarrolle solo muy reducidamente. De influencia para el comportamiento a la inflamación es asimismo el metal empleado. Resultados especialmente favorables se logran cuando se emplean sales del titanio, del estaño o bismuto.

20 En los ejemplos a continuación, las partes en peso están relacionadas con las partes en volumen, sino se indica otra cosa, como gramos con mililitros.

EJEMPLO 1.-

25 81 partes en volumen de acrilonitrilo se introducen inicialmente bajo atmósferas de nitrógeno en 900 partes en volumen de agua y el pH se ajusta a 3,8. La reacción de polimerización se inicia a 50°C mediante adición de 0,7 partes en peso de persulfato potásico y 28 partes en peso de bisulfito sódico. Terminada la reacción se agregan 4,9 partes en peso de
30 diceteno, gota a gota, bajo atmósfera de nitrógeno, durante un

período de 20 min. Después de agitar durante 4,5 horas ha terminado la reacción. Después de filtrar por succión el producto se lava hasta estar neutro y después se seca en vacío. El rendimiento es de 58 partes en peso (85%) y el valor K de 84. El análisis de oxígeno dió un contenido en diceteno de aproximadamente un 5%.

EJEMPLO 2.-

Complejos metálicos de fenoles divalentes.

El polímero descrito en el ejemplo 1 se trata durante 10 minutos a 60°C con una solución al 10% de 4-aminopirocatecol en benceno. En el caso de fabricarse fibras el tratamiento del polímero con el derivado de pirocatecol se puede realizar, antes, durante o después de la extrusión. La ulterior reacción con una sal metálica se efectúa durante un período de 1 a 10 min, a una temperatura de 30 a 80°C. Como sales metálicas se emplearon FeCl₃, Bi(NO₂)₃, SbCl₃ y SnCl₂. En todos los casos se obtuvieron productos resistentes a las llamas.

EJEMPLO 3.-

Complejos metálicos de hidroxialdehidos.

El polímero obtenido según el ejemplo 1 se reacciona con 5-amino-2-hidroxibenzaldehido bajo las condiciones descritas en el ejemplo 2. La reacción con las sales metálicas produce los siguientes resultados:

Sal metálica	Inflamabilidad
FeCl ₃	Resistente a las llamas
TiCl ₄	No inflamable

EJEMPLO 4.-

Complejos metálicos de ácidos hidroxi.

El copolímero obtenido según el ejemplo 1 de acrí-

lonitrilo y diceteno se trata durante 10 minutos a 60°C con una solución al 10% de ácido 4-aminosalicílico en agua. Las sales metálicas se dejan reaccionar durante 1 a 10 minutos a una temperatura de 30 a 80°C.

5	Sal metálica	Inflamabilidad
	CoCl ₂	Resistente a las llamas
	FeCl ₃	Resistente a las llamas
	NiCl ₂	no inflamable

EJEMPLO 5.-

10 60 partes de p-hidroxifenilisocianato se disuelven en 200 partes de benceno seguido de la adición de 80 partes de anhídrido de ácido metacrílico. Después de agregar dos partes de polvo de cobre la mezcla se calienta bajo reflujo durante dos horas. Después de enfriarse la solución verdosa
 15 se diluye con otras 200 partes de benceno, se vierte sobre hielo y se neutraliza bajo agitación con bicarbonato sódico. Una vez separada la fase acuosa el residuo se seca con cloruro de calcio, se clarifica dos veces con carbón activo y se concentra fuertemente en vacío después de agregar 0,05 partes
 20 de hidroquinona. Al enfriar cristalizan un total de 80 partes de metacrilato de 4-isotiocianatofenilo. Después de secar sobre arcilla presente un p.f. de 79°C (punto de fusión mixto con p-oxifenil-isotiocianato): líquido a temperatura ambiente.

25 1180 partes en peso de acrilonitrilo, 50 partes en volumen de metacrilato y 30 partes en peso de metacrilato de 4-isotiocianatofenilo se introducen inicialmente bajo atmósfera de nitrógeno a 40°C en 1800 partes en peso de formamida dimetálica. La reacción de polimerización se inicia mediante
 30 adición de 12 partes en peso de azo-bis-isobutironitrilo. Des-

pués de 20 horas la reacción está terminada. La solución se elabora en la forma usual.

Rendimiento: 81% en peso, valor K: 79.

EJEMPLO 6.-

5 Complejos metálicos de fenoles divalentes.

El polímero descrito en el ejemplo 5 se hace reaccionar como en el ejemplo 2 con 4-aminopirocatequina. La formación de complejos se efectua como indicado en el ejemplo 2. Se obtienen productos resistentes a las llamas.

10 EJEMPLO 7.-

Complejos metálicos de hidroxialdehidos.

15 El polímero obtenido según el ejemplo 5 se hace reaccionar con 3-amino-2-hidroxibenzaldehido en la forma descrita en el ejemplo 3. El tratamiento con las sales metálicas se efectua en la misma forma como descrita en los ejemplos anteriores. Se obtienen los siguientes resultados:

Sal metálica	Inflamabilidad
FeCl ₃	Resistente a las llamas
Bi(NO ₃) ₃	no inflamable

20 EJEMPLO 8.-

25 2360 partes en volúmen de acrilonitrilo, 104 partes en volúmen de metacrilato y 56 partes en peso de ácido alilmalónico se introducen inicialmente bajo nitrógeno en 3800 partes en peso de dimetilformamida. La reacción de polimerización se inicia mediante la adición de 23 partes en peso de azo-bis-isobutironitrilo. La reacción ha terminado después de una hora. La solución se elabora en la forma usual. El polímero deseado se obtiene en un rendimiento del 78%.
valor K: 81.

EJEMPLO 9.-

Complejos metálicos de un ácido dicarboxílico.

Para la formación de los complejos metálicos se
trato el polímero obtenido según el ejemplo 8 bajo las condi-
5 ciones arriba indicadas con $\text{CCr}_2(\text{SO}_4)_3$. Se obtuvo un producto
resistente a las llamas.

EJEMPLO 10.-

1180 partes en peso de acrilonitrilo, 52 partes
en peso de acrilato de metilo y 25 partes en peso de metil
10 vinil cetona se introducen inicialmente en 1900 partes en peso
de dimetilformamida. La polimerización se inicia mediante la
adición de 15 partes en peso de azo-bis-isobutironitrilo. La
temperatura de reacción era de 40°C . La reacción había termina-
do después de 20 horas. La elaboración en la forma usual dió
15 el polímero en un rendimiento de 84% en peso;
valor K: 82.

EJEMPLO 11.-

Complejos metálicos de oximas.

El polímero preparado según el ejemplo 10 se tra-
20 ta con hidroxilamina y la oxima formada se compleja con sales
metálicas. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Sal metálica	Inflamabilidad
FeCl_3	resistente a las llamas
NiCl_3	resistente a las llamas
SnCl_2	no inflamable

EJEMPLO 12.-

Una mezcla de 1600 partes de agua, 414 partes de
acrilonitrilo y 6 partes de acetoacetato de alilo se ajustan
a un pH de 2,5 mediante adición de ácido sulfúrico a 50°C . La
30

reacción de polimerización se inicia mediante adición de 0,6 partes de peroxodisulfato potásico y 3,6 partes de metabisulfito sódico. Tiempo de polimerización: 7 horas a 50°C, rendimiento: 90 partes (75%), valor K: 83,2.

5 EJEMPLO 13.-

Complejos metálicos de oximas.

El polímero obtenido según el ejemplo 12 se trata con hidroxilamina y la oxima formada se compleja con sales metálicas. Se obtuvieron los siguientes resultados.

Sal metálica	Inflamabilidad
FeCl ₃	resistente a las llamas
NiCl ₂	resistente a las llamas

10 EJEMPLO 14.-

Las siguientes tres soluciones se agregaron simultánea o continuamente durante un período de 4 horas a 55°C a una solución de 65 partes en peso de agua, 2 partes en peso de ácido sulfúrico 1-n y 0,6 partes en peso de lauril sulfato sódico:

- 15 a) 500 partes en peso de agua
- 20 8 partes en peso de ácido sulfúrico 1-n
- 1,5 partes en peso de alumbre potásico
- 0,7 partes en peso de peroxodisulfato potásico
- b) 500 partes en peso de agua
- 25 4 partes en peso de piro sulfito sódico
- 285 partes en peso de acrilonitrilo
- 15 partes en peso de acetato acético de etilenglicol monometacrilato.

El polímero se separó por filtración bajo succión se lavó hasta estar neutra y se seco a 50°C. Rendimiento: 255

30

partes en peso (85% de la teoría), valor K: 88.

EJEMPLO 15.-

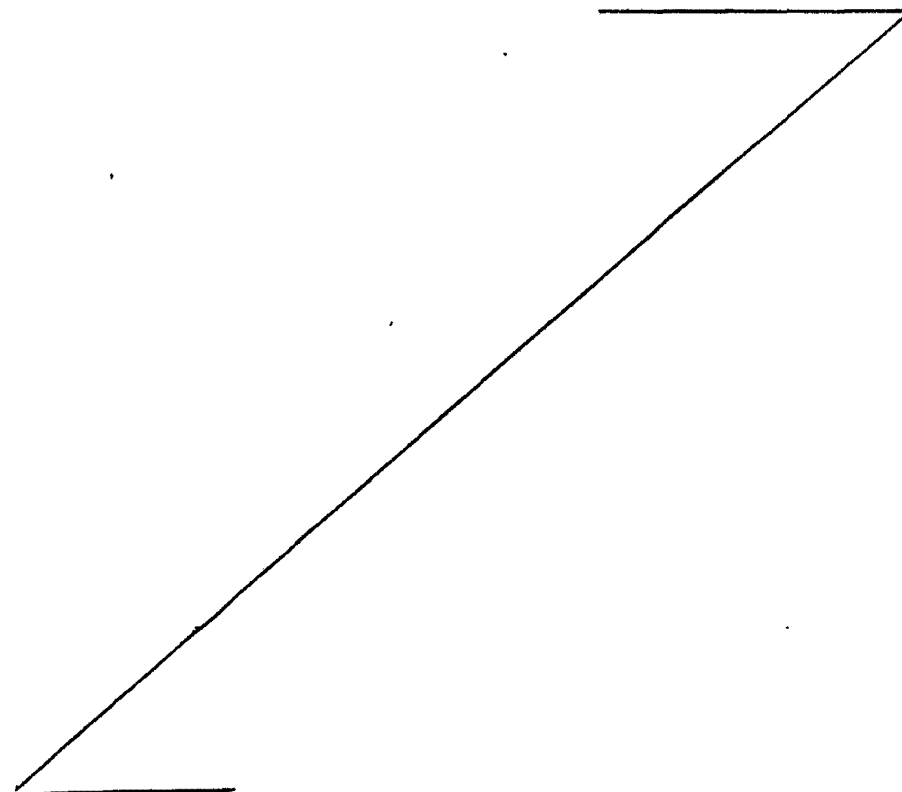
Complejos metálicos de oximas.

5 El polímero obtenido según el ejemplo 14 se trata con hidroxilamina y después se compleja con sales metálicas. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Sal metálica	Inflamabilidad
NiCl ₂	Resistente a las llamas
SnCl ₂	no inflamable.

10

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.



REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la obtención de compuestos de moldeo resistentes a la inflamación, a base de polímeros de acrilonitrilo, caracterizado porque los polímeros que contienen grupos formadores de complejos se hacen reaccionar con una sal metálica para formar complejos de quelato.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero que contiene grupos formadores de complejos es una vinil propiolactona.

10 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la sal metálica se encuentra en solución acuosa.

15 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la sal metálica es un sulfato, nitrato o cloruro soluble en agua.

5.- Procedimiento para la obtención de compuestos de moldeo resistentes a la inflamación a base de polímeros de acrilonitrilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 22 MAR. 1978
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.
I. M. RÓMEZ ACEBO Y POMBO
p. p. Firmado: Alejandro Calle López