

P.- 35.824

A 96954
U.S. 586.929 IJ(AMS)



Memoria descriptiva

343759

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de ROHM AND HAAS COMPANY

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en Independence Mall West, Filadelfia, Pensil-
vania, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO DE HILAR UNA FIBRA MODACRILICA"
(Clase Internacional D 01f)

7.10.67



Este invento se refiere a un nuevo procedimiento para la preparación de artículos configurados a partir de dispersiones acuosas de copolímeros de acrilonitrilo y cloruro de vinilideno. Mas particularmente, se refiere a la producción de fibras a partir de latices de copolímeros de acrilonitrilo y cloruro de vinilideno, utilizando hileras de hilatura de múltiples filamentos, y las fibras producidas de esta manera.

En el momento actual, se emplean una gran variedad de polímeros para la producción de fibras sintéticas. Probablemente, ningún grupo tiene una variedad química mayor que los polímeros de acrilonitrilo. El poliacrilonitrilo puro tiene una excepcional combinación de propiedades físicas, que lo hacen muy deseable para fines de formación de fibras. Sin embargo, las dificultades de manipular y transformar este material lo han hecho indeseable para preparar fibras comerciales a partir de poliacrilonitrilo puro. Correspondientemente, se han utilizado una variedad de monómeros modificadores para preparar copolímeros que contienen acrilonitrilo, que después son hilados a la forma de fibras. Los que contienen al menos 85% a de acrilonitrilo, son denominados /fibras acrílicas/, y las que contienen 35 a 85% del mismo son denominadas "modacrílicas". Las fibras acrílicas poseen una combinación muy deseable de propiedades, incluyendo alta temperatura de adherencia, excelente duración frente a los rayos ultravioleta y buena tenacidad. Desgraciadamente, poseen también un grado de inflamabilidad mayor que lo deseable.

Las fibras modacrílicas que se utilizan ahora de forma comercial contienen cloruro de vinilo o cloruro de



vinilideno como el principal comonomero para el acrilonitrilo. La presencia en el copolímero de grandes cantidades de dichas unidades monómeras que contienen halógeno comunica a la composición resultante un alto grado de resistencia a la llama. Aun que las modacrílicas comerciales poseen excelente resistencia a la llama, la presencia de grandes cantidades de unidades monómeras que contienen halógeno de como resultado una considerable disminución de otras propiedades deseables. Así, comparadas con las fibras acrílicas comerciales, las modacrílicas comerciales están caracterizadas por una resistencia sustancialmente menor a la luz ultravioleta, mala estabilidad dimensional a temperaturas elevadas y temperaturas de adherencia sustancialmente más bajas.

Se cree que todas las fibras acrílicas y modacrílicas comercialmente producidas son preparadas utilizando procedimientos de hilatura en seco o en húmedo. Más recientemente, se ha descubierto un procedimiento en el que fibras y películas son hiladas, a partir de dispersiones, en forma de partículas de polímeros termoplásticos, el cual procedimiento es denominado "hilatura en emulsión". Este procedimiento hace posible la formación de fibras y películas a partir de materiales de alto peso molecular. Además, simplifica la formación de mezclas de polímeros para ser utilizadas en aplicaciones de fibras y películas.

En el método preferido de hilatura en emulsión, una dispersión en forma de partículas o látex de un polímero termoplástico se prepara utilizando un agente tensioactivo sensible a los ácidos. El látex es hilado entonces en un medio ácido apropiado, para coagular de esta manera la



18 U OCT

dispersión. Cuando dicha dispersión es coagulada, las partículas separadas de látex "que forman ahora el hilo o película) tienen a conservar su identidad separada, produciendo artículos configurados que tienen poca resistencia mecánica compuesta. Con el fin de unificar la estructura y obtener fibras o películas que tengan suficiente resistencia mecánica coherente para ser manipuladas, se deben adoptar operaciones adicionales para unir o coalescer las partículas en forma de un conjunto unitario y coherente. Así, a diferencia de los procedimientos convencionales de hilatura en masa fundida, hilatura en húmedo e hilatura en seco, la hilatura en emulsión implica no solo coagular el polímero en forma de la estructura configurada deseada, sino también coalescer esta fibra tal como se describe.

15 Los materiales que con activos para coalescer la fibra son, por definición, agentes ablandadores o de fusión.

Los materiales que son activos para coalescer la fibra son por definición, agentes ablandadores o de fusión. Los materiales que hacen a las partículas individuales suficientemente pegajosas para adherirse unas a otras en forma de una estructura configurada unitaria, también tienden a hacer pegajosa a la macroestructura, es decir tienden a hacer que los filamentos adyacentes se adhieran unos a otros. Correspondientemente, ha mostrado ser excesivamente difícil obtener la hilatura de multifilamentos utilizando el procedimiento de hilatura en emulsión.

25 Se han descrito tres procedimientos para obtener la hilatura de multifilamentos bajo estas condiciones. Uno de ellos utiliza complicados equipos mecánicos que emplean una correa o cinta para soportar las fibras en coagulación



y mantenerlas separadas hasta que tenga lugar la fusión o coalescencia. Esto no es una verdadera hilatura de multifilamentos, ya que las fibras deben ser mantenidas fuera de contacto entre ellas por el aparato, durante el procedimiento de hilatura inicial.

5

El segundo método utiliza un procedimiento de dos baños en el cual se regula cuidadosamente la concentración del material coalescente. En este procedimiento, el baño coagulante propiamente dicho no solo contiene un ácido coagulador sino también una concentración relativamente baja de material solvatante. El segundo baño es el baño solvatante propiamente dicho y contiene una concentración ligeramente mayor de agente solvatante. Así, el baño coagulante preferiblemente ácido nítrico en una concentración de 40 a 45% en peso, y es mantenido a una temperatura entre 70 y 90°C, mientras que el baño solvatante contiene ácido nítrico en una concentración de 55 a 60% en peso, y es mantenido a aproximadamente la temperatura ambiente. Bajo estas condiciones cuidadosamente controladas, es posible la hilatura de multifilamentos, aunque, si se desea mantener la integridad de la fibra a través de la porción de retirada o atirantado de la máquina, se deben utilizar en el procedimiento de hilatura propiamente dicho lubricantes apropiados, tales como aceites de silicona. Además, incluso bajo estas condiciones aparecen lugares de pegajosidad o adherencia que requieren la separación de las fibras.

10

15

20

25

El tercer método utiliza un material gelificable formador de matriz para proporcionar soporte temporal para las partículas de látex coaguladas, utiliza solo dispersiones con muy bajo contenido de sólidos en la hilatura de mul-

30

343759



tifilamentos, y utiliza generalmente vertederos canales y dispositivos similares.

5 Es evidente que todos los procedimientos actualmente conocidos para la hilatura de multifilamentos desde látices para producir fibras acrílicas o modacrílicas, entrañan importantes dificultades y desventajas. Además, por lo que se conoce, ningún procedimiento de la técnica anterior para la hilatura de multifilamentos desde un látex para producir una fibra acrílica o modacrílica ha sido capaz de hilar durante ningún periodo importante de tiempo sin producir al menos lugares de adherencia, dando como resultado zonas irregulares de aflutinación entre fibras.

10 Ahora, de acuerdo con el presente invento, se ha descubierto un procedimiento de hilatura de multifilamentos para producir fibras modacrílicas, las cuales fibras crean una nueva dimensión en cuanto a resistencia a la llama y duración a la intemperie. Además, combinan una excelente tenacidad con un marcado aumento de la duración frente a ultravioletas, y de la temperatura de adherencia. Se logran estos resultados hilando un látex de un copolímero de acrilonitrilo y cloruro de vinilideno a través de una hilera de multifilamentos dentro de ácido nítrico concentrado y caliente. La utilización de dichas condiciones fuertemente solvatantes debería activar normalmente la aglutinación o adherencia de los filamentos en el haz o mecha de filamentos. En realidad, se obtiene el efecto opuesto, es decir los filamentos conservan su integridad individual en una extensión que jamás se ha observado hasta ahora en la hilatura en emulsión. Esto es debido a que los copolímeros reaccionan bajo estas condiciones para formar un envoltiente



dura y no pegajosa. Esta envolvente forma una delgada lámina alrededor de cada filamento de protección al filamento durante las etapas críticas del procedimiento de hilatura en las que tiene lugar normalmente la aglutinación.

5 No es conocida la naturaleza química de la envolvente. Compara con el copolímero, la envolvente está caracterizada por una reducción sustancial del contenido de nitrógeno y por una reducción significativa del contenido de cloro. para transformar la fibra acebada en tejido, la envolvente
10 no interfiere, de manera que el tejido puede ser teñido y tratado igual que con otras modacrílicas.

La composición del copolímero es crítica. Así, el copolímero debe contener entre aproximadamente 45 y 55% en peso de acrilonitrilo y, correspondientemente, de 55 a
15 45% de cloruro de vinilideno. Opcionalmente, se puede utilizar hasta 5% en peso de monómeros copolimerizables distintos, tales como se definen seguidamente, siempre que ni el acrilonitrilo ni el cloruro de vinilideno estén presentes en cantidad menor que el 45% del copolímero. Aunque
20 la composición es crítica, los límites exactos de las proporciones de monómeros necesarias para una adecuada formación de envolvente pueden variar algo con relación a las indicadas. El hecho de disminuir el contenido de acrilonitrilo o de cloruro de vinilideno hasta 40% o menos del copolímero, reduce la formación de envolvente (cuando no la
25 elimina) hasta un punto en que tiene lugar al menos una aglutinación parcial. Parece que el espesor de la envolvente es aumentado por mayores niveles o concentraciones de agentes tensioactivos aniónicos. En general, un copolímero de 50/50 es óptimo para la formación para el envolvente; un copolímero de 45-55/55-45 tiene una adecuada envol-

343759



5 vente para la hilatura de multifilamento; y en cualquier valor entre 40 y 45% de la cantidad de acrilonitrilo o cloruro de vinilideno (dependiendo de la concentración de agente tensioactivo en el látex; de la temperatura o concentración del ácido nítrico y de la magnitud y tipo de la manipulación), la envolvente resulta inadecuada para impedir la aglutinación, cuando no desparece completamente.

10 La naturaleza del baño de hilatura también es crítica. Aparentemente, condiciones fuertemente exodantes e hidrolizantes son esenciales para los cambios químicos que originan la envolvente. El baño de hilatura deberá contener de 65 a 70% en peso de ácido nítrico y deberá estar a una temperatura al menos de 75 a 100°C. Se prefiere utilizar ácido nítrico con punto de ebullición constante.

15 El látex de copolímeros que se utiliza en el procedimiento del invento se prepara por copolimerización en emulsión, utilizando un catalizador de radicales libres. El látex resultante tendrá un tamaño de partículas de radicales libres. El látex resultante tendrá un tamaño de partículas de 300 a 2000 Angstrom. La técnica de polimerización en emulsión es bien conocida y no son críticas las condiciones de polimerización que se utilizan para preparar los látices de copolímero aquí usados. Las emulsiones acuosas son preparadas utilizando uno o más emulsificadores aniónicos, opcionalmente con uno o más emulsificadores no iónicos. La cantidad de emulsificador puede oscilar entre aproximadamente 0,3 y 6% en peso, basado en el peso de la carga total de monómeros. Una cantidad demasiado grande de agente tensioactivo interfiere con la hilatura. Concentraciones o niveles menores de agente tensioactivo, dentro de los márgenes

20
25
30

343759



nes indicados dan como resultado latices que tienen un tamaño de partículas deseablemente bajo. Sin embargo, dichos latices tienen generalmente mala estabilidad en almacenamiento y en estado plegado. Para una óptima formación de envoltivo se prefiere utilizar entre aproximadamente 0,5 y 3% de emulsificador. Si se desea, la polimerización pueden realizarse con una baja concentración o nivel de agente tensioactivo y se puede añadir agente tensioactivo adicional después de la polimerización.

10 El catalizador de radicales libres puede ser soluble en agua o soluble en aceite. El invento considera la utilización de cualquiera de los catalizadores de radicales libres conocidos en la técnica como eficaces para catalizar la polimerización de los monómeros aquí utilizados. Son particularmente preferidos los catalizadores peroxídicos y los catalizadores del tipo azoico. Catalizadores típicos que se pueden utilizar son peróxidos, tales como peróxido de hidrógeno, peróxido de dibutilo, peróxido de acetilo, peróxido de benzoilo; percarbonatos de alcohol; hidroperóxidos, tales como hidroperóxido de ter-butilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de para-mentano, etc.; perboratos, tales como los perboratos de metal alcalino y amonio; persulfatos, tales como los persulfatos de metal alcalino y amonio, etc. Se pueden utilizar otros catalizadores, tales como beta-beta'-azodiisobutironitrilo, diazoaminobenceno, etc.

25 La cantidad de catalizador utilizado puede variar, dependiendo del monómero, de las temperaturas y del método de adición. Generalmente, se utiliza entre aproximadamente 0,001 y 5% en peso, basado en el peso de los monómeros. Si se desea, se puede omitir el catalizador y se puede utilizar la

30

343759

10 OCT 1957



radiación ultravioleta para la polimerización.

El catalizador puede utilizarse con un sistema redox. Se puede utilizar un tampón. El catalizador, emulsificador y la carga de monómeros pueden ser añadidos todos ellos inicialmente, o uno o más de ellos pueden ser añadidos por incrementos según avanza la polimerización.

La temperatura de la polimerización no es crítica y puede variar a elección del operario. Cuando se utiliza una temperatura menor de 0°C, se debe añadir al agua un agente que reduce el punto de congelación, tal como etilenglicol. La polimerización puede conducirse a la presión atmosférica o con aplicación de altas presiones. Los tiempos óptimos de polimerización variarán, entre otras cosas, con la naturaleza del catalizador, con la temperatura y presión, y con el grado de completamiento con el que se desea llevar a cabo la polimerización.

Si se desea, hasta aproximadamente 5% en peso, de uno o más monómeros adicionales puede ser copolimerizado con el acrilonitrilo y el cloruro de vinilideno. Se puede utilizar uno cualquiera de los comonómeros descritos en la bibliografía como copolimerizables con acrilonitrilo, particularmente los descritos para ser utilizados en la producción de fibras acrílicas y modacrílicas. Dichos comonómeros son seleccionados generalmente para mejorar la aptitud para ser teñidos, la aptitud para ser hilados, u otras características de tratamiento. Para hacer máxima la estabilidad frente a ultravioletas, los copolímeros apropiados para la hilatura en emulsión tal como se describe aquí deben tener un peso molecular suficientemente alto para proporcionar una viscosidad intrínseca en dimetilformamida de

343759



al menos 2, o decilitros por gramo.

El látex debe ser filtrado antes de la hilatura. La operación de hilatura propiamente dicha puede ser hilatura en tubo, hilatura vertical o hilatura horizontal. La velocidad del hilo y la longitud de recorrido en el baño de coagulación deberán ser ajustadas para proporcionar un tiempo de permanencia entre 0,2 y 10 segundos. Es preferible tener un tiempo de permanencia de al menos 2 segundos. Si se desea, los filamentos pueden ser estirados en hilera en 8 a 12 veces o más. Después del baño de coagulación, las fibras pueden ser lavadas con agua y después retiradas. Preferiblemente, los filamentos son hechos pasar a través de dos o más baños de concentración sucesivamente más baja de ácido nítrico. Para unas propiedades óptimas de tracción, los filamentos son secados y después son estirados (en seco o en presencia de vapor de agua) entre 5 y 15 veces su longitud original, a una temperatura de 150 a 250°C. Los filamentos pueden ser coloreados incorporando pigmentos o colorantes que no sean sensibles al ácido nítrico. Se pueden utilizar colorantes previamente metalizados, colorantes básicos y colorantes dispersados en las operaciones normales de teñido. Además, por incorporación de una pequeña cantidad, es decir menor de 5%, de un monómero apropiado (tal como 2-metil 5-vinilpiridina) en el copolímero, puede modificarse la aptitud de los filamentos resultantes para ser teñidos.

El hilo producido de esta manera puede ser utilizado en forma de multifilamentos en construcciones textiles convencionales, puede ser cortado a la forma de fibras cortadas y puede ser hilado a la forma de hilo, y puede ser utilizado en general en todas las aplicaciones en las que



han probado ser útiles las fibras acrílicas y modacrílicas. Además, la temperatura de adherencia sorprendentemente más alta, la mayor estabilidad frente a ultravioletas y la ininflamabilidad, descubra otros usos para tejidos duraderos a la intemperie, etc.

Para ayudar a los técnicos en la materia a practicar el presente invento, se sugieren a título de ilustración los siguientes modos de trabajo. Todas las partes están en peso, salvo que se indique lo contrario.

Ejemplo 1.- Un recipiente de reacción revestido con vidrio es cargado con 6000 partes de agua, 40 partes de laurilsulfato de sodio, 100 partes de acrilonitrilo 4,6 partes de ácido sulfúrico concentrado. La mezcla es purgada con nitrógeno durante dos horas. Entonces, se añaden 100 partes de cloruro de vinilideno, 37,5 partes de una solución acuosa al 1% para de ácido etilendiaminotetraacético y 25 partes de una solución acuosa al 1% de heptahidrato de sulfato ferroso. La mezcla es calentada hasta 35°C y se añaden en tres porciones, en el espacio de 3,5 horas, 30 partes de una solución acuosa al 4,22% de $K_2S_2O_8$ (catalizador) y 30 partes de una solución acuosa al 5,0% de $Na_2S_2O_5$ (agente reductor). En este momento, se añade una mezcla previa de 670 partes de acrilonitrilo, 670 partes de cloruro de vinilideno, 2000 partes de agua y 26,8 partes de laurilsulfato de sodio, seguido por 22,5 partes de la solución acuosa de catalizador y 15,0 partes de la solución acuosa de agente reductor, en dos porciones, en un periodo de 3,5 horas. Se repite dos veces más de la misma manera, la adición de cantidades idénticas de mezcla previa, catalizador y agente reductor. La temperatura durante la reacción

343759



es mantenida entre 36°C y 42°C. Después de agitar durante la noche, el látex tiene las siguientes propiedades: grado de conversión 91,5%, contenido de sólidos 30,6%, pH 2,7, tensión superficial 39 dinas/cm, viscosidad 6 4,6 centipoises. El polímero tiene una viscosidad intrínseca (en dimetilformanida) de 2,3 decilitros/gramo.

La emulsión es hilada verticalmente a través de una hilera capilar de vidrio de 25 orificios, construída tal como se describe en la patente USA 3.156.950 de Walton, Los orificios capilares tienen cada uno un diámetro interno de 0,3 mm y una longitud de 2,5 cm. El baño de coagulación contiene ácido nítrico al 68% mantenido a una temperatura de 93°C. La hilera es enfriada con agua a una temperatura de 22°C. El recorrido del hilo a través del baño de coagulación es de 33 cm. La velocidad de suministro de látex es de 9,4 g/min. La velocidad de retirada de hilo es de 7,47 metros por minuto sobre una polea de guía humedecida con agua. El hilo sale de la polea de guía y pasa sucesivamente a través de un baño de agua a una temperatura de 40°C, (tiempo de permanencia de 1,3 minutos) y de un segundo baño de agua a una temperatura de 50°C. (tiempo de permanencia de 1,7 min) y después sobre una primera polea de guía seca a una temperatura de 72°C. (tiempo de permanencia de 3,3 min) y una segunda polea de guía seca a una temperatura de 150°C (tiempo de permanencia de 0,7 min). La velocidad superficial de los rodillos retardadores en los baños de agua y de las dos poleas de guías secas, es de 8,23 metros por minuto. A partir de la segunda polea de guía seca el hilo es estirado 8 veces su longitud original en presencia de vapor de agua, a una temperatura de 200°C.

7.10.67

343759



El hilo así producido es de aproximadamente 431 denier (25 filamentos), 18,0 denier por filamento, tiene una tenacidad de 4,4 g/denier y un alargamiento de 12,2%.

5 Ejemplo 2.- Un polímero es producido e hilado a la manera del ejemplo 1, exceptuando que se utiliza una hilera de 7 orificios (de 0,19 mm de diámetro interior). La fibra resultante tiene un denier compuesto de aproximadamente 70, una resistencia a la tracción de 5,2 g/denier, y un alargamiento de 10%.

10 Ejemplo 3.- Un copolímero producido e hilado, como en el ejemplo 1, es comparado con dos fibras modacrílicas comerciales, denominadas respectivamente "X" e "Y". En la bibliografía, se describe a X como que contiene 40% de acrilonitrilo y 60% de cloruro de vinilo, mientras que a
15 Y se la describe como que contiene 60% de acrilonitrilo y 40% de cloruro de vinilideno. Se cree que ambas fibras contienen cantidades secundarias de comónómeros modificadores, y se encuentran en la forma de hilos cortados. Estos hilos son comparados en cuanto a estabilidad térmica y a sus características de solubilidad. Los resultados están indica-
20 dos en la tabla siguiente:

343759



TABLA I

| | <u>150°C</u> | | <u>200°C</u> | | Solubili- dad en acetona | | |
|----|---|-----------------|---|-----------------|--------------------------------|---|-----------|
| | Resisten- cia a la tracción original | Contra- ción | Resis- tencia a la trac- ción | Contra- ción | | | |
| 5 | | | | | | | |
| | Fibras de co- políme- ros | 5,6 | 3-5 | 4,9 | 15 | 3,9 | Insoluble |
| | X | 2,8 | 15 | 2,4 | 79 | demasia- do dé- bil pa- ra medir la | Soluble |
| 10 | Y | 2,6 | 2 | 2,5 | 50 | 1,0 | Soluble |

Ejemplo 4.- Tres fibras, A, B y C, son prepara-
 15 das e hiladas como en el ejemplo 1, exceptuando que la fi-
 bra A se prepara utilizando solo 2% de laurilsulfato de so-
 dio como agente tensioactivo, mientras que las fibras B y
 C se preparan utilizando 4% de laurilsulfato de sodio. La
 20 fibra C difiere además de las fibras A y B en el hecho de
 que contiene 0,6% de dióxido de titanio. Las temperaturas
 de adherencia de las fibras así preparadas son comparadas
 entonces con las de las dos fibras modacrílicas comercia-
 les X e Y, descritas en el ejemplo 3, y con una fibra moda-
 25 crílica comercial adicional, denominada "Z", que es descri-
 ta en la bibliografía como que contiene 50% de acrilonitri-
 lo y 50% de cloruro de vinilideno, y se encuentra en la for-
 ma de un hilo de filamentos continuos. El ensayo en cuanto
 a la temperatura de adherencia utiliza un peso de 20 g con
 un recubrimiento de politetrafluoretileno sobre la super-
 30 ficie del fondo. Se establece un gradiente de temperatura

343759



sobre una barra de cobre recubierta con plata, la muestra de fibra es colocada sobre la barra, el peso es colocado sobre la muestra durante 15 segundos, es retirado, y después se utiliza una brocha de pelo de camello para desprender la fibra. La temperatura más baja a la que la brocha no puede barrer la fibra desde la superficie de plata, es la temperatura de adherencia. Los resultados están indicados en la siguiente tabla:

TABLA II

| | | |
|----|---|----------------------|
| 10 | A | 161°C |
| | B | 155° |
| | C | 154° |
| | X | 124° |
| | Y | 140° aproximadamente |
| 15 | Z | 117° |

Ejemplo 5.- Una fibra es preparada e hilada tal como se describe en el ejemplo 1. Es ensayada entonces, en comparación con las fibras modacrílicas X e Y descritas en el ejemplo 3, en cuanto a estabilidad frente a ultravioletas utilizando un Fade-Ometer equipado con lámparas fluorescentes de luz solar. El dispositivo es construido y hecho funcionar tal como se describe en la norma ASTM D 1501-57 T. La siguiente tabla III indica el porcentaje de la tenacidad original retenido por las fibras.

TABLA III

| | <u>Fibra de copolimeros</u> | <u>X</u> | <u>Y</u> |
|-----------|-----------------------------|----------|----------|
| 480 horas | 80 | DDPE* | 18 |
| 960 horas | 74 | DDPE | DDPE |

30

* Demasiado débil para ensayar

343759



Ejemplo 6.- Una serie de copolímeros son preparados e hilados tal como se describe en el ejemplo 1 (exceptuando que se varía la proporción de acrilonitrilo a cloruro de vinilideno), y se observa el comportamiento de los filamentos en lo que respecta a la aglutinación durante la hilatura de multifilamentos. Un copolímero de 50% de acrilonitrilo y 50% y de cloruro de vinilideno no muestra aglutinación, ni tampoco la muestra un copolímero de 55% de cloruro de vinilideno y 45% de acrilonitrilo. Un copolímero de 60% de acrilonitrilo y 40% de cloruro de vinilideno se aglutina parcialmente. Un copolímero de 40% de acrilonitrilo y 60% de cloruro de vinilideno se aglutina. Un copolímero de 90% de acrilonitrilo y 10% de metacrilato de metilo se aglutina. No se aglutinan los copolímeros de 49% de acrilonitrilo, 49% de cloruro de vinilideno, y 2% de 2-metil 5-vinilpiridina, o de acrilato de butilo o de metacrilato de metilo. Cuando estos tres últimos copolímeros son hilados, el primer baño de lavado contiene 40% de ácido nítrico. El copolímero con 2% de 2-metil 5-vinilpiridina es particularmente fácil de hilar. Sin embargo, las fibras producidas tienen una temperatura de adherencia reducida y una estabilidad reducida frente a ultravioletas.

Ejemplo 7.- Se preparan una serie de tres látexes como en el ejemplo 1, teniendo cada uno de ellos 50% de acrilonitrilo y 50% de cloruro de vinilideno, pero difiriendo en el peso molecular. El látex A es de un copolímero de alto peso molecular que tiene una viscosidad intrínseca de 2,4 decilitros/g; el látex B es de un copolímero de peso molecular intermedio que tiene una viscosidad intrínseca de 1,7 decilitros/g. y el látex C es de un copolímero de

343759



bajo peso molecular que tiene una viscosidad intrínseca de 0,90 decilitros/g. Los monofilamentos son hilados a partir de cada látex, utilizando el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Las fibras son expuestas entonces durante 960 horas en un Fade-Ometer que contiene una lámpara de arco de xenon. Al final de este periodo de tiempo, las fibras son retiradas del Fade-Ometer, y se determina la tenacidad. La tabla IV siguiente indica los porcentajes de la tenacidad original retenidos bajo estas condiciones:

10

TABLA IV

| <u>Látex</u> | <u>Denier</u> | <u>Tenacidad retenida</u> |
|--------------|---------------|---------------------------|
| A | 31 | 58% |
| B | 29 | 29% |
| C | 27 | 33% |

15

Es significativo el que no haya una progresión regular de fotoestabilidad mejorada en función del peso molecular, no mostrando el material de peso molecular intermedio (látex B) ninguna mejora con relación al material de menor peso molecular (látex C).

20

La aptitud de las presentes composiciones para ser hiladas en forma de multifilamentos sin aglutinarse no está bien comprendida. Se cree que es debida a la formación de "envolventes" en el baño de coagulación bajo las condiciones fuertemente oxidantes que existen en el mismo. Las micrografías de las secciones transversales de las fibras muestran la envolvente en una forma desprendida o semi-desprendida. La envolvente se forma aparentemente de manera completa en el baño de coagulación y ya no crece más durante el resto del procedimiento. El espesor de la envolvente está relacionado con el nivel o concentración de agente

30

343759



tensioactivo aniónico. Con 4% de agente tensioactivo anio-
nico, la envolvente puede constituir hasta 7% del área de
la sección transversal (esto es una estimación, no habiéndose
efectuado ninguna medición exacta), mientras que con
5 1% de agente tensioactivo aniónico o menos, la envolvente
no es suficientemente gruesa para ser detectada con facilidad
en una micrografía. Sin embargo, incluso con bajas con-
centraciones o niveles de agente tensioactivo aniónico, la
hilatura de multifilamentos se desarrolla sin aglutinación,
10 indicando que está presente la envolvente. Antes de secar
en caliente, la envolvente es soluble en acetona, mientras
que no lo es el cuerpo principal de las fibras (esto es
para el copolímero de acrilonitrilo y cloruro de vinilide-
no. En el caso del terpolímero con 2% de 2-metil 5-venilpi-
15 ridina, todo el terpolímero es soluble en acetona). El aná-
lisis químico de la porción soluble en acetona da un con-
tenido de nitrógeno de 8,5% y un contenido de cloro de 26%,
comparado con un contenido de nitrógeno de 12,3% y un con-
tenido de cloro de 32,7% para el cuerpo principal de las
20 fibras (es decir, lo que quedó después de la extracción
con acetona). Los valores teóricos para el nitrógeno y el
cloro son, respectivamente, de 13,2% y 36,6%. Una reducción
de los contenidos de cloro y nitrógeno de este orden de
magnitud, es decir de al menos 20% en peso, indica un sig-
nificativo cambio químico.
25

Muchas variantes del invento resultarán evidentes
para los técnicos en la materia. Así, materiales resisten-
tes a los ácidos que tienen un efecto solubilizador sobre
el copolímero pueden ser añadidos al baño de coagulación
30 para activar la coalescencia de las partículas de látex,
y reducir de esta manera el tiempo de permanencia, Por



ejemplo, se puede utilizar una sal inorgánica apropiada tal como bromuro o nitrato de magnesio, nitrato de litio, etc., la que también permite la utilización de temperaturas más altas en el baño de coagulación.

5 En otra variante del invento, un segundo látex de un copolímero diferente puede ser mezclado con el látex de acrilonitrilo y cloruro de vinilideno antes de hilar. El copolímero incorporado de esta manera a la fibra, comunica deseablemente una propiedad particular a la fibra, tal como aptitud mejorada para ser teñida, propiedades antiestáticas, etc. Dicho copolímero diferente puede constituir (dependiendo, desxe luego de los constituyentes monómeros) una porción de la fibra resultante mayor que en el caso de los terceros monómeros copolimerizados con el cloruro de vinilideno y el acrilonitrilo, sin afectar drásticamente a la envolvente, a la estabilidad a alta temperatura y a la estabilidad frente a la luz de las fibras. Así, se pueden incorporar en el copolímero primario hasta 10% o más de un copolímero, mediante este procedimiento de mezcla. Tal como es evidente, los agentes tensioactivos de los dos latices deben ser compatibles.

10

15

20

Tal como se utiliza aquí, el término "agentes tensioactivos aniónicos" se refiere solo a agentes tensioactivos de sulfato y sulfonato sensibles a los ácidos.

25 Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, con fecha 17 de Octubre de 1966 n^o 586.929, se acoge a los beneficios del artículo 51 del Estatuto sobre Propiedad Industrial.

30

343759



N O T A

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años son los siguientes:

5 1.- Un procedimiento de hilar una fibra modacrílica, caracterizado por extruir un látex de un copolímero a través de una hilera de hilatura de multifilamentos, dentro de un baño de coagulación que contiene 65 a 70% en peso de ácido nítrico, mantenido a una temperatura de 75 a 100°C, conteniendo dicho copolímero al menos 45% de cloruro de vinilideno, al menos 45% de acrilonitrilo y no más de 5% de otros monómeros copolimerizables, y estando todas
10 las partes en peso, retirar los filamentos del baño de coagulación, lavar y secar las fibras.

15 2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que las fibras son estiradas de 5 a 15 veces.

20 3.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que el copolímero contiene 50% en peso de cloruro de vinilideno y 50% en peso de acrilonitrilo.

25 4.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que el baño de coagulación es ácido nítrico con punto de ebullición constante, a una temperatura de al menos 90°C.

30 5.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que el baño de coagulación contiene una sal inorgánica metálica, estable frente a los ácidos, teniendo dicha sal un efecto solubilizador sobre dicho copolímero.

343759

16 OCT.



5 6.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que un látex de un segundo copolímero es mezclado con el látex del copolímero de cloruro de vinilideno y acrilonitrilo, constituyendo dicho segundo copolímero no mas de 10% en peso de la fibra.

10 7.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho de que los filamentos son lavados en al menos un baño de ácido nítrico diluído, seguido por al menos un lavado con agua.

15 8.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por el hecho de que después de secarlas y antes de retirarlas, las fibras son estiradas de 5 a 15 veces en presencia de vapor de agua a una temperatura de 150 a 250°C.

20 9.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por el hecho de que el látex contiene de 1 a 4% en peso de un agente tensioactivo aniónico de sulfato o sulfonato.

10.- Un procedimiento de hilar una fibra modacrilica.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

25

30

343759



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

10 OCT. 1967

Madrid,

P.A.

Alberto de Ezabera
Por Encargo

343759