

387097

F7 JUN



387097

P.- 46.783

Case No. F-1775F

MEMORIA DESCRIPTIVA

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE D.01
SUBCLASE D

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de JAPAN EXLAN COMPANY LIMITED

entidad japonesa

con domicilio en 1-25 Dojima Hamadori 1-chome, Kita-ku,
Osaka, Japón.

por: "UN METODO DE PRODUCIR UNA FIBRA ARTIFICIAL QUE CONTIENE UN MODIFICADOR DE LA FIBRA ENCAPSULADO"
(Clase Internacional D01d)

5.6.73

- 1 -

387097

15



Esta invención se refiere a fibras artificiales que tienen propiedades mejoradas y más particularmente a una fibra artificial que contiene, en forma de dispersión en ella, partículas esféricas sustancialmente sólidas o microcápsulas producidas por inclusión es decir, microcapsulación de un modificador de fibra en microcápsulas de un orden microscópico formadas por una sustancia especificada formadora de película.

En la producción de filamentos artificiales por coagulación de una solución viscosa de un polímero (solución de hilatura), con objeto de modificar diversas características del producto final, se ha practicado desde hace largo tiempo el mezclado de tal solución de hilatura con un modificador. Tal modificador, en la mayor parte de los casos, es soluble en agua, volátil, o deteriorado químicamente por una operación tal como el calentamiento en una etapa de producción de la fibra. Ejemplos de tales aditivos son agentes antiestáticos, suavizadores, agentes sanitarios y perfumes.

Sin embargo, aun cuando se intenta incorporar eficazmente tal modificador en una fibra por adición del modificador a la solución de alta viscosidad del polímero arriba mencionada e hilado de la solución en fibras en presencia de humedad, el modificador es soluble en agua, volátil o propenso a alterarse químicamente, por lo que se pierde por disolución en un baño acuoso de coagulación utilizado generalmente en un método de hilado ordinario en presencia de humedad. En estas condiciones se producen fenómenos indeseables tales como que el modificador se pierde por volatilización, se pierde por disolución, o se



deteriora químicamente durante operaciones tales como lavado con agua, estirado, secado o tratamiento por el calor. De este modo se pierde prácticamente la totalidad de tal modificador y por consiguiente ha sido imposible esperar un efecto modificador efectivo en la fibra final producida y una duración prolongada de dicho efecto. Además, en algunos casos, el modificador se deteriora por reacción con el disolvente utilizado para disolver el polímero, por lo que es imposible añadir el modificador a la solución de hilatura.

Así pues, en orden a conseguir el efecto de tal modificador en un grado deseado, ha sido usual aplicar el modificador a las fibras en la etapa final de la producción de las fibras o en el tratamiento de acabado de los productos fibrosos. Sin embargo, en tal método de modificar las fibras por el tratamiento posterior, el objeto se alcanza solo temporalmente, y existe la desventaja de que el efecto se reduce o se desvanece debido al frotamiento, a la variación con el transcurso del tiempo y al lavado. Ha resultado muy difícil esperar que tal efecto se mantuviera durante mucho tiempo.

Además de ello, cuando el agente modificador es tóxico, ha sido difícil utilizarlo como modificador de fibras o ha sido peligroso emplearlo como modificador de fibras en la etapa de producción de fibras.

Ulteriormente, incluso si tal modificador de fibras pudiese ser contenido en la fibra, ha sido completamente imposible desarrollar el efecto en un tiempo deseable particular.

Por tanto, es un objeto de la presente invención

387097

15



proporcionar una fibra artificial que tenga propiedades mejoradas que no hayan podido alcanzarse hasta ahora.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar una fibra artificial que tenga propiedades nuevas
5 o mejoradas que han sido prácticamente imposibles de esperar, siendo dichas propiedades duraderas o desarrollables cuando se desee.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar una fibra artificial a la que se imparten diversas
10 propiedades nuevas o mejoradas incorporando a la fibra un modificador en la forma de partículas esféricas sustancialmente sólidas microcapsuladas con una sustancia específica formadora de película.

Otros objetos de la presente invención resultarán
15 evidentes a partir de la siguiente descripción.

Los objetos arriba mencionados de la presente invención se alcanzan incorporando en una fibra artificial
0,1 - 30 % en volumen de partículas esféricas sustancialmente sólidas que tienen un diámetro de partícula de 0,5
20 a 30 micras y que comprenden un modificador de fibra cuya superficie está recubierta con una capa de una sustancia formadora de película que es incompatible y no-reactiva con dicho modificador y que es difícilmente soluble o insoluble en agua y otros disolventes.

Con objeto de obtener tal fibra artificial mejorada, por ejemplo, partículas esféricas sustancialmente sólidas que tienen un diámetro de partícula de 0,5 a 30 micras y producidas formando en la superficie de un modificador de fibra una capa de recubrimiento de una sustancia
25 formadora de película que es incompatible y no-reactiva
30

387097



5 con el modificador de fibra y es difícilmente soluble o insoluble en agua y en disolventes se añaden a una solución de hilatura preparada disolviendo un polímero formador de película en su disolvente, y luego se extruye la solución en un medio de coagulación líquido o gaseoso a través de orificios de una hilera.

10 La fibra artificial así obtenida de acuerdo con la presente invención contiene micropartículas de un modificador de fibra recubiertas con una sustancia específica formadora de película y por tanto posee muchas propiedades útiles completamente diferentes de las de las fibras convencionales.

15 Una de las características de la presente invención es que hace posible retener ventajosamente en la fibra tal modificador de fibra que, de lo contrario, es probable que sea eliminado, volatilizado o deteriorado en las etapas de producción y tratamiento de la fibra. Además, el efecto de dicho modificador es duradero. Particularmente, cuando se selecciona una sustancia formadora de película adecuada para recubrir las partículas del modificador, el modificador de fibra podrá penetrar gradualmente a través de la capa de recubrimiento (utilizando la propiedad semipermeable de la capa de recubrimiento) de tal manera que el efecto deseado del modificador se podrá desarrollar gradualmente.

20 Otra ventaja adicional de esta invención es que es posible desarrollar el efecto del modificador cuando se desea. Así, es posible tomar tales medidas que, cuando se aplica una acción física, química o fisiológica mediante presión, calor, luz, enzimas, agua o cualquier otro agente,



según se requiera, a la fibra artificial de acuerdo con la presente invención, las cápsulas dispersadas en dicha fibra se rompen, con el resultado de que se desarrolla el efecto del modificador.

5 Otra ventaja de la invención es que puede utilizarse también sin peligro alguno cualquier agente que exhiba cierta toxicidad y que por tanto haya sido difícil o imposible de emplear como modificador de fibras.

10 Todavía otra característica de la presente invención es que el modificador de fibra puede introducirse fácilmente y eficazmente en la fibra con indiferencia de si la forma del modificador es sólida o líquida.

15 Las partículas esféricas, esto es, las microcápsulas que contienen un modificador de fibra pueden obtenerse por un método generalmente bien conocido en la técnica de la producción de microcápsulas. Así, por ejemplo, puede tratarse de un método (el denominado método de coacervación) en el que un modificador a incluir se dispersa en una fase continua y por otra parte se utiliza la separación de fase de una solución de una sustancia a utilizar como material de recubrimiento. Es también posible emplear un método (el denominado método de polimerización interfacial) en el que se obtiene una película de alto peso molecular polimerizando, en presencia de un catalizador, un monómero en la interfase de una fase continua del monómero y un modificador de fibra dispersado en dicha fase continua.

25 Más particularmente, el método de coacervación se puede clasificar en dos tipos, a saber (I) uno en el que se utiliza la coacervación de una solución acuosa de una

30

387097



sustancia formadora de película, y (II) otro en el que se utiliza la coacervación de una solución en disolvente orgánico de una sustancia formadora de película.

El método (I) puede clasificarse ulteriormente en (1) método de coacervación simple y (2) método de coacervación compleja. En la realización del método de coacervación simple, se prepara un sol diluido de un coloide hidrofílico gelificable o endurecible (p. ej., gelatina, agar-agar, albúmina, alginato, caseína, pectina, fibrinógeno, etc.) a una temperatura superior al punto de gelificación; se dispersa en el sol un modificador de fibra a recubrir o encapsular, y después se añade al mismo una solución acuosa de una sal (p. ej. cloruro sódico, sulfato sódico, sulfato amónico, citrato sódico, benzoato sódico, etc.) o un disolvente soluble en agua (p. ej. metanol, etanol, propanol, acetona, dioxano, etc.) que es capaz de reducir la solubilidad del coloide. En la realización del método de coacervación complejo, un sol mezclado de al menos dos coloides que tengan diferentes cargas y uno de los cuales es gelificable se diluye con agua o se varia su pH para efectuar la encapsulación. En estos métodos, la capa de recubrimiento de las cápsulas está constituida por una sustancia hidrofílica formadora de película y por tanto es necesario curar o endurecer el recubrimiento con un agente de curado o agente de reticulación después de la formación de las microcápsulas. Para estos métodos, puede hacerse referencia a las Patentes de EE. UU. Núms. 2.800.457 y 2.800.458.

El método (II) puede llevarse a cabo preparando una solución en disolvente orgánico de una sustancia forma-



dora de película, dispersando en ella partículas de un modificador de fibra a recubrir, y añadiendo luego a la misma una sustancia no-disolvente. Este método es ventajoso por el hecho de que puede utilizarse cualquier sustancia formadora de película soluble en disolventes orgánicos (particularmente polímeros sintéticos) para formar una capa de recubrimiento para microcapsulas y que no sólo se pueden aplicar materiales hidrofóbicos sino también sustancias hidrofílicas e incluso soluciones acuosas, como recubrimiento para la microcapsulación. Para más detalles acerca de este método (II), puede hacerse referencia a las Publicaciones de Patentes Japonesas Núms. 12379/62, 23941/63 y 528/67, así como a la Patente de EE.UU. Núm. 3.341.416.

El método de polimerización interfacial se lleva a cabo generalmente polimerizando un material monómero formador de película de cápsula en un sistema que comprende partículas de un modificador de fibra y un medio de dispersión que no es disolvente del modificador, de tal manera que cada partícula del modificador esté recubierta superficialmente con una película de polímero que es insoluble tanto en el modificador como en el medio de dispersión. Particularmente, es preferible utilizar dos materiales monómeros formadores de película de cápsula diferentes que, después de su reacción mutua, pueden formar un polímero insoluble tanto en el modificador como en el medio de dispersión. Así, uno de dichos materiales se añade al modificador y el otro se añade al medio de dispersión, y luego se combinan ambos de tal modo que se produce la polimerización interfacial para formar microcápsulas. En cuanto a la polimerización, se puede utilizar la denominada polimeriza-

387097



ción en cadena (por ejemplo, se utilizan monomero de es-
tireno y su catalizador de polimerización para el material
formador de película de cápsula) y la denominada polimeri-
zación por etapas, en la que se utiliza un material monó-
5 mero que tiene dos o más grupos reactivos con respecto a
un material formador de película de cápsula como mínimo.
La capa de recubrimiento de las microcápsulas así prepara-
da posee propiedades semipermeables. Para más detalles
acerca del método de polimerización interfacial, puede ha-
cerse referencia a T. M. S. Chang, F.C. MacIntosh y S.G.
10 Mason: "semipermeable Aqueous Microcapsules I ", Can. J.
Physiol. Pharmacol., vol 44, pag. 115-128 (1966), Nums.
de Publicación de Patente Japonesa 2882/67, 19574/63, etc.

Además, se describen diversos métodos de micro-
15 pasulación en "KOGYO ZAIRYO ", vol. 17, Núm, 7 páginas 8-
47, y pueden hacerse diversas citas de patentes y referen-
cias al mismo.

El método para preparar ventajosamente microcáp-
sulas de acuerdo con la presente invención puede seleccio-
20 narse adecuadamente a partir de tales diversos métodos de
microcapsulación dependiendo del material particular modi-
ficador de fibras y de recubrimiento. Sin embargo, en cual-
quier caso, con objeto de obtener tales microcápsulas muy
diminutas a fin de utilizarlas en la presente invención,
25 es necesario dispersar el modificador de fibra en una fase
continua en particulas lo más pequeñas posible y mantener
la cantidad de la sustancia formadora de película o el mo-
nomoero formando, después de la polimerización, la capa de
recubrimiento tan pequeña como sea posible:

30 De acuerdo con la invención, se utilizan micro-



5 cápsulas sustancialmente sólidas y esféricas de 0,5 a 30 micras obtenidas por tal método de microcapsulación y que contienen un modificador de fibra incluido o recubierto con una sustancia específica formadora de película. Los objetos de esta invención se cumplen incorporando a una fibra tales microcápsulas en una cantidad menor de 30% en volumen, preferiblemente menor de 20% en volumen, basado en la fibra. En límite inferior de la cantidad del modificador de fibra microcapsulado a introducir en la fibra puede variar a lo largo de un amplio intervalo dependiendo del efecto modificador de fibra deseado o de la clase particular del modificador de fibra. Sin embargo, generalmente se introducen microcápsulas que contienen más de 0,1% en volumen, preferiblemente más de 0,5% en volumen del modificador de fibra. En el caso de que se utilicen microcápsulas demasiado diminutas o pequeñas, menores de 0,5 micras, se aglomeran éstas de tal manera que sería difícil incorporarlas eficazmente en la fibra, e incluso si se pudiesen incorporar en la fibra, sería difícil retener o desarrollar ventajosamente el efecto del modificador de fibra. Por el contrario, cuando se emplean microcápsulas que tienen un tamaño tan grande que excede de 30 micras, es muy difícil introducirlas en la fibra y alcanzar satisfactoriamente los objetos y efectos de la presente invención. El tamaño preferible de la microcápsula que tiene el modificador de fibra en la presente invención es de 1 a 20 micras.

20
25
30 Como sustancia para recubrir el modificador de fibra a fin de formar las microcápsulas de la presente invención, es necesario seleccionar una sustancia formadora de película que sea incompatible y no-reactiva con dicho

387097



5 modificador y que sea difícilmente soluble o insoluble en
agua y en el disolvente. El hecho de que la sustancia sea
difícilmente soluble o insoluble en agua y en disolventes
quiere decir que sea difícilmente soluble o insoluble no
solo en agua sino también en disolventes de los polímeros
formadores de fibras que forman las fibras artificiales
de la invención y también en general disolventes orgánicos
que se utilizan usualmente en la etapa de producción de
fibras a partir de dichos polímeros y de las etapas de
10 post-tratamiento y elaboración (p.ej., secado, limpieza
en seco, etc.).

Ejemplos de tales sustancias específicas forma-
doras de película o sustancias que pueden hacerse así por
un tratamiento tal como la adición de un agente de reti-
15 culación o agente de curado, son proteínas tales como gela-
tina, fibrinógeno, caseína, cola de pescado, albúmina, etc.
todas las clases de polímeros sintéticos tales como poli-
vinilpirrolidonas, poli(N-metilolacrilamida), polivinilal-
coholes, resinas epoxídicas, polietilenos, poliuretanos,
20 polipropilenos, poliestirenos, poliacrilamidas, poliésteres,
poliamidas, polibutadienos, poliisoprenos, siliconas,
etc.; sustancias naturales o parcialmente transformadas
tales como agar-agar, pectina, almidón, goma arábiga, etil-
celulosa, carboximetilcelulosa, alginato sódico, sulfato
25 de dextrana, etc.; polímeros sintéticos que contienen gru-
pos ácidos tales como copolímeros éter vinilmetílico/anhi-
drido maleico, copolímeros etileno/anhidrido maleico, po-
li(ácido acrílico), y condensados de ácido naftalensulfóni-
co/formaldehído. Entre ellos puede seleccionarse uno ade-
30 cuado dependiendo del modificador de fibra particular y



también del polímero que constituye la fibra en particular. Si se desea, pueden utilizarse agentes de reticulación o agentes de curado. Ejemplos de ellos son aldehidos tales como formaldehido, glioxal, aldehido glutárico, etc.; com-
5 puestos epoxídicos polifuncionales, compuestos de etilenimi-
na, compuestos de N-metilol, compuestos vinilicos activos, compuestos de acetal cíclicos, ésteres de alcohol poliva-
lente/ácido alcohol sulfónico, diacetilo, difenilo, dice-
tonas y otras cetonas, compuestos de carbodiimida, ácidos
10 orgánicos, ácidos inorgánicos, etc. Pueden utilizarse tam-
bién otros agentes de endurecimiento o curado inorgánicos,
orgánicos o de alto peso molecular.

Ulteriormente, cuando se emplea el método de po-
limerización interfacial para preparar las microcápsulas
15 a utilizar en esta invención, se pueden utilizar igualmen-
te cualesquiera y la totalidad de los compuestos conocidos
para formar un recubrimiento de microcápsulas, con tal que
no afectan desfavorablemente al modificador en el transcur-
so de la operación de formación de las microcápsulas.

Por ejemplo, cuando se utilizan un poliisociana-
to y agua o poliamina como material formador de película
de cápsula, se obtienen microcápsulas que poseen una resis-
tencia física particularmente alta, mientras que cuando se
utilizan un haluro de un ácido polibásico y un preconden-
20 sado de fenol o de resina fenólica como material formador
de película de cápsula se obtiene una película de microcáp-
sula elástica. Cuando se utilizan bisclorformiato y poliami-
na, se obtiene una película de microcápsula de alta resis-
tencia al agua, mientras que cuando se utilizan epiclорhi-
drina y poliamina se obtiene una película de microcápsula
30

387097

15 FEB 1961



5 muy delgada pero físicamente resistente. Además, cuando se utilizan un haluro de ácido polibásico y un aditivo de resina epoxídica-amina, se obtiene una película de microcápsula tenaz, mientras que cuando se utilizan una resina epoxidica y un aditivo de resina epoxídica-amina se obtiene una película de microcápsula excelente, particularmente en la resistencia física y resistencia al agua. Así, las propiedades de las películas o recubrimientos de microcápsula pueden hacerse variar seleccionando adecuadamente la clase de sustancia formadora de película.

10 Generalmente, es preferible que la película o capa de recubrimiento en tal microcápsula tenga un espesor de 0,01 a 0,5 micras. Es también posible utilizar capas de recubrimiento dobles o triples para la microcápsula, si se desea.

15 Las microcápsulas o partículas esféricas sustancialmente sólidas así preparadas se añaden a una masa fundida o a una solución en disolvente de un polímero formador de fibras. La mezcla se hila después en fibras por un método generalmente bien conocido de hilado en fusión, hilado en seco o hilado en fase húmeda. Entre estos métodos, son particularmente preferibles el método de hilado en fase húmeda en el que se extruye una solución del polímero en un medio coagulante líquido (en el que es soluble el disolvente del polímero, pero es insoluble el propio polímero) o el método de hilado en seco, en el que una solución de un polímero disuelto en un disolvente volátil se extruye en un medio de coagulación gaseoso (en el que puede evaporarse el disolvente).

30 Puede utilizarse una cualquiera de entre las sus-

387097

15



tancias polímeras formadoras de fibras generalmente conocidas, para formar las fibras artificiales de la presente invención. Entre tales sustancias polímeras se encuentran poliamidas, por ejemplo, nylones; poliésteres, por ejemplo, poli(tereftalatos de etilenglicol); polímeros vinílicos, por ejemplo, poli(cloruros de vinilo) y poli(alcoholes vinílicos); polímeros acrílicos, por ejemplo, poliacrilonitrilos así como copolímeros de acrilonitrilo y uno o más de otros monómeros vinílicos; y polímeros naturales como celulosa y acetato de celulosa. Los disolventes adecuados para estas sustancias a utilizar en los métodos de hilado en fase húmeda y/o de hilado en seco son bien conocidos. Los métodos de hilado y/o hilado en seco son bien conocidos.

La nueva característica de la presente invención consiste en incorporar un modificador de fibra microcapsulado a un artículo conformado de tal sustancia polímera. Inicialmente, esta invención se ha desarrollado particularmente con relación al hilado en fase húmeda de filamentos de polímeros acrílicos utilizando una solución acuosa concentrada de una sal inorgánica como disolvente del polímero. Con objeto de simplificar la explicación ulterior, esta invención se describirá en términos del hilado en fase húmeda de filamentos de polímeros de acrilonitrilo, entendiéndose que esta invención no se limita a tal sistema específico.

Cualquiera y la totalidad de las soluciones de hilado conocidas que contienen polímero o copolímero de acrilonitrilo disuelto en disolventes adecuados es útil para la presente invención. Típicos de tales polímeros y di-

387097

15 FEB



solventes son los descritos en Cummings, Patente de EE.UU. Núm. 2.948.581, fechada en 9 de agosto de 1.960, y las diversas otras patentes de EE. UU. mencionadas en la misma.

Compuestos representativos que pueden polimerizarse con acrilonitrilo para formar productos de polimerización de acrilonitrilo útiles para la práctica de esta invención son compuestos que contienen un grupo $\text{CH}_2=\text{C}$ simple, por ejemplo, los ésteres vinílicos y especialmente los ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados, p. ej., acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, etc., haluros de vinilo y de vinilideno, p. ej., los cloruros, bromuros y fluoruros de vinilo y vinilideno; alcoholes de tipo alílico, p. ej., alcohol alílico, alcohol metálico, alcohol etalílico, etc.; ésteres de alcohol alílico, metálico y de otros alcoholes monovalentes insaturados de ácidos monobásicos, p. ej., acetatos, lauratos, cianuros, etc., de alilo y metalilo; ácidos acrílico y alcaacrílico (p. ej., metacrílico, etacrílico, etc.) y ésteres y amidas de tales ácidos (p. ej., acrilatos y metacrilatos de metilo, etilo, propilo, butilo, etc.; acrilamida, metacrilamida, N-metiletil-, propil-, butil-, etc., acrilamida y metacrilamidas, etc.); metacrilonitrilo, etacrilonitrilo y otros acrilonitrilos sustituidos con hidrocarburos; hidrocarburos alifáticos insaturados que contienen un solo grupo $\text{CH}_2=\text{C}$, p. ej., isobutileno, etc.; y numerosos otros compuestos vinílicos, acrílicos y de otro tipo que contienen un solo grupo $\text{CH}_2=\text{C}$ que son copolimerizables con acrilonitrilo para producir copolímeros termoplásticos. Pueden copolimerizarse también alcohol-ésteres de ácidos policarboxílicos alfa-, beta-insaturados con



acrilonitrilo para formar copolímeros, p. ej., los ésteres dimetílico, -etilico, -propílico, -butílico, etc., de los ácidos maleico, fumárico, citracónico, etc.

De ordinario, el peso molecular (peso molecular
5 medio) del acrilonitrilo homopolímero o copolímero del que se producen los artículos conformados de poliacrilonitrilo, está comprendido dentro del campo que va desde 25.000 ó 30.000 a 200.000 ó 300.000 ó más, y ventajosamente es del orden de 50.000 a 100.000, calculado a partir de una medi-
10 da de viscosidad de dichos productos de polimerización en dimetil formamida utilizando la ecuación de Staudinger (referencia: Houtz, Patente de EE. UU. Núm. 2.404.713, fechada en 23 de julio de 1.946).

Si bien se prefiere tener una molécula de políme-
15 ro que contenga al menos aproximadamente 80 % de acrilonitrilo combinado, debe entenderse que polímeros que contienen menos de esta cantidad de acrilonitrilo pueden ser útiles también para la práctica de esta invención.

Disolventes representativos en los que pueden di-
20 solvearse tales polímeros de acrilonitrilo son disolventes orgánicos tales como dimetil formamida, dimetil acetamida, carbonato de etileno, y sulfóxido de dimetilo, y disolventes inorgánicos tales como soluciones acuosas concentradas de sales inorgánicas, p. ej.; tiocianato sódico, cloruro
25 de zinc, tiocianato de litio, tiocianato amónico, y cloruro cálcico.

El modificador de fibras a incorporar en las fi-
bras de acuerdo con la presente invención ha de modificar o mejorar física y químicamente las propiedades de la fi-
30 bra. Por ejemplo, pueden mencionarse agentes sanitarios,

387097



agentes resistentes a la llama, pigmentos perlados, sustan-
cias luminosas, desodorantes, suavizadoras, perfumes y agen-
tes antiestáticos. Ejemplos más concretos y particulares
de estos modificadores de fibras a utilizar en la presen-
te invención existen tantos que es difícil su enumeración
5 Por tanto, solamente una parte de ellos se ilustrará en
esta memoria. Sin embargo, es innecesario decir que la
presente invención no se limita a estos ejemplos específi-
cos. Así pues, pueden enumerarse perfumes tales como anisol
10 acetofenona, acetilo, eugenol, anisaldehído, anetol, aceta-
to de isoamilo, salicilato de isoamilo, etil vanillina,
eugenol, propionato de etilo, citroneral, hidroxicitrone-
ral, valerato de isoamilo, butirato de isobutilo e isova-
lerato de etilo; estabilizadores tales como salicilato de
15 plomo, laurato de Ba-Cd, laurato de Sr-Zr, estearato de ba-
rio, estearato de magnesio y maleato de bdiutil estaño;
pigmentos tales como blanco de plomo, óxido de zinc, azul
índigo, anaranjado de bencidina, amarillo de bencidina,
verde de ftalocianina, de cobre, rojo de pirazolona y pig-
20 mentos perlados; agentes antiestáticos tales como sales
sódicas de cetil-sulfato de polioxietileno, poli(oxietilen-
octilaminas), aditivos de óxido de etileno de alcohol-feno-
les, monoestearato de glicerilo, diestearato de sorbitán
y cloruro de trimetil-octadecil-amonio; agentes suavizado-
25 res tales como acetato de octadecilamina, octadecil-etilen-
urea, cloruro de trimetil-dodecil-amonio y monolaurato
de sorbitán; agentes resistentes a la llama tales como te-
trabromo-bisfenol, tetrabromo-butano, anhídrido tetrabro-
mo-ftálico, percloropentaciclodecano, metaborato de bario,
30 fosfato ácido de metilo y la mayoría de otros compuestos



orgánicos que contienen halógenos; y fungicidas tales como acetato de tributil-estaño, dimetil-ditiocarbamato de zinc, salicilanilida, disulfuro de tetrametil-tiouram, acetato fenil-mercúrico y óxido de bis(trimetil estaño).

5 Tal modificador de fibras es microcapsulado por el método adecuado arriba descrito dependiendo de las propiedades y la clase de disolvente del polímero a utilizar, y adquiere la forma de partículas esféricas sustancialmente sólidas que tienen un diámetro de partícula de 0,5 a
10 30 micras. Las microcápsulas así obtenidas tal como están contenidas en el producto de microcapsulación, solo las microcápsulas separadas por una operación tal como la centrifugación a partir de dicho producto de microcapsulación, o las microcápsulas dispersadas en un medio de dispersión
15 se añaden a la solución de hilatura y se mezclan con la misma. Posteriormente, la solución de hilatura que contiene las microcápsulas se conforma en filamentos por un método generalmente bien conocido de hilado en fase húmeda o hilado en seco (pueden consultarse como referencia, por
20 ejemplo, las Publicaciones de Patente Japonesas Núms. 3645/1950, 4821/1953, 9516/1957, 878/1961 y 2589/1961, y las Patentes de EE.UU. Núms. 2.404.725 y 2.404.728). Los filamentos hilados pueden tratarse después de un modo conocido. Así, los filamentos pueden lavarse, estirarse, secarse y tratarse en caliente.
25

La invención se explicará ulteriormente por medio de los siguientes ejemplos, en los que porcentajes y partes se expresan en peso a no ser que se especifique otra cosa.

387097

15 F



Ejemplo 1

Se mezclaron 10 partes de salicilato de isoami-
lo, que es un perfume para uso como modificador de fibras,
5 y 30 partes de una solución acuosa al 35% de tiocianato
sódico que contenía 10% de gelatina, la cual es una sus-
tancia formadora de película. Se añadieron después a es-
ta mezcla 30 partes de una solución acuosa al 35% de tio-
cianato sódico que contenía 10% de goma arábica, que es
10 una sustancia formadora de película. Se agregaron luego gra-
dualmente 130 partes de una solución acuosa al 35% de tio-
cianato sódico a 40°C a la mezcla con agitación a 40°C
aproximadamente para preparar una solución en la que el
perfume arriba mencionado estaba finamente dispersado en
15 una fase continua formada por una solución acuosa al 35% de
tiocianato sódico que contenía gelatina y goma arábica.
Se añadió después gota a gota una solución acuosa de áci-
do clorhídrico (al 5%) a la dispersión resultante para
ajustar el pH a aproximadamente 4, con lo que se produjo
20 un coacervado que incluía el perfume arriba mencionado.
La solución se enfrió a 5°C, y luego se añadió 1 parte de
una solución acuosa al 35% de formaldehído, después de lo
cual se añadió a aquella una solución acuosa al 5% de hidró-
xido sódico para elevar el pH a 9, a fin de que llevase a
25 cabo la reacción de curado del coacervado para obtener micro-
cápsulas dispersadas que median menos de 10 micras e in-
cluyan el modificador de fibra.

1,7 ó 9,9 partes de una solución acuosa de tio-
cianato sódico que contenía las microcápsulas así prepara-
30 das que tenían un diámetro de partícula menor de 10 micras



5 se mezclaron respectivamente en 98,3 ó 90,1 partes de una
solución de hilatura acrílica preparada disolviendo 12
partes de un copolímero acrilonitrilo/acrilato de metilo
(que contenida 90% de acrilonitrilo) en 88 partes de una
solución acuosa al 44% de tiocianato sódico. Entonces la
solución de hilatura se extruyó en un baño de coagulación
constituido por una solución acuosa al 12% de tiocianato
sódico a -2°C , a través de una hilera de 50 orificios (diá-
metro de orificio 0,09 mm) para formar filamentos coagula-
dos. Los filamentos se lavaron luego con agua, se estiraron
10 veces su longitud en agua hirviente y luego se relaja-
ron por la acción de calor húmedo a una temperatura de 125°C
para obtener fibras acrílicas de aproximadamente 3 deniers
que cohtenian 1,6 ó 10,1% en volumen de microcápsulas que
15 incluían el perfume arriba mencionado.

En las dos clases de fibras acrílicas así obte-
nidas, se mantuvo muy favorablemente la fragancia del per-
fume introducido, y dicha fragancia no se desvaneció inclu-
so después de un mes. Además, en el caso de que dichas dos
clases de fibras se calentaron con un calentador o en agua
20 hirviente, pudo desarrollarse una fragancia más intensa.
Se supone que esto era debido a que las microcápsulas se
rompieron por el calor, y por consiguiente el efecto del
modificador de fibra incluido se intensificó temporalmen-
te.
25

Por el contrario, en las fibras obtenidas aña-
diendo el mismo perfume sin microcapsulación a la solución
de hilatura acrílica e hilando luego de la misma manera,
no se apreció esencialmente fragancia alguna de dicho per-
fume.
30

387097

15



Ejemplo 2

5 Se añadieron gradualmente 600 partes de metanol a una temperatura de 40°C a una dispersión obtenida mezclando y dispersando 10 partes de un polvo fino de anhídrido tetrabromo-ftálico en 190 partes de un tricloroetileno que contenía 2% de poliestireno, a fin de producir microcápsulas de un diámetro de partícula de aproximadamente 10 micras que tenían el anhídrido tetrabromo-ftálico como sustancia incluida y el poliestireno como capa de recubrimiento. La dispersión resultante que contenía las microcápsulas se enfrió a una temperatura de 10°C. Después de ello, las microcápsulas se separaron del líquido por una operación de centrifugación, y se lavaron con metanol.

15 10 partes de una dispersión obtenida dispersando las microcápsulas así obtenidas de tal forma que su concentración fuese del 10% en una solución acuosa al 44% de tiocianato sódico, se mezclaron en 90 partes de la solución de hilatura acrílica utilizada en el Ejemplo 1. La solución se extruyó luego en una solución acuosa al 12% de tiocianato sódico a -2°C a través de una hilera que tenía 50 orificios (diámetro de orificio 0,15 mm) para formar filamentos coagulados. Los filamentos se lavaron luego con agua, se estiraron y se trataron en caliente para obtener fibras de aproximadamente 7 deniers que contenían aproximadamente 9% en volumen de microcápsulas que incluían el anhídrido tetrabromo-ftálico arriba mencionado.

25 30 En la fibra así obtenida, el anhídrido tetrabromo-ftálico (modificador de fibra) estaba introducido eficaz-



mente, esto es, sin el deterioro del polímero por el disolvente y también sin separación por hidrólisis en las etapas de producción y tratamiento de la fibra, y por consiguiente se obtuvo un efecto de resistencia a la llama verdaderamente excelente.

5

Por el contrario, en la fibra obtenida de la misma manera excepto que el anhídrido tetrabromo-ftálico se añadió directamente a la misma solución de hilatura acrílica, el anhídrido tetrabromo-ftálico se deterioró por la acción del disolvente, se produjo un olor desagradable y fué difícil utilizar el producto para vestidos. Además, dicho anhídrido tetrabromo-ftálico fue separado por hidrólisis en la etapa de teñido que constituye una operación posterior del tratamiento, y por tanto no pudo impartir efecto alguno favorable de resistencia a la llama.

10

15

Ejemplo 3

Al mismo tiempo que se mantienen en agitación a 40°C 5 partes de acetato de octadecilamina (agente suavizador) y 95 partes de una solución acuosa al 10% de tiocianato sódico que contenía 3% de poli(alcohol vinílico), se añadieron 3,5 partes de una solución acuosa de formaldehído al 35% y 0,5 partes de glicoxal, y luego una solución acuosa al 5% de ácido clorhídrico para rebajar el pH de la solución hasta aproximadamente 2 a fin de obtener microcápsulas que tenían el poli(alcohol vinílico) reticulado como capa de recubrimiento y que contenían el acetato de octadecilamina arriba mencionado como sustancia incluida.

20

25

30

Las fibras se obtuvieron de la misma manera que

387097

15 FEB 1961



en el Ejemplo 1 utilizando 4 partes de la solución acuosa así obtenida de tiocianato sódico que contenía microcápsulas.

5 En las fibras obtenidas, estaba incluido aproximadamente 3% en volumen del modificador de fibra microcapsulado, y se obtenía un efecto suavizador muy favorable, que se conservaba aún después de 20 operaciones de lavado y planchado. Además, no se apreció fluctuación alguna en la cuantía de agotamiento en la etapa de teñido.

10 Por el contrario, cuando se repitió el mismo procedimiento excepto que se utilizó el acetato de octadecilamina sin microcapsulación, resultó difícil incorporar ventajosamente el modificador, en la fibra. Además, cuando la fibra que contenía dicho modificador se tiñó con un
15 tinte catiónico, se comprobó que su grado de agotamiento era mucho menor que en una fibra que no contuviese nada de tal modificador. Además, cuando se ensayó la resistencia al lavado y planchado, el efecto se desvaneció por completo al cabo de varias operaciones de lavado y planchado.

20 Ejemplo 4

5 partes de una solución acuosa que contenía 5% de azul Acido C.I. 90 (C.I. 42655) (tinte ácido) se añadieron a 95 partes de una solución de tetracloruro de carbono que contenía 3% de etil celulosa, y posteriormente se añadieron a aquella 0,5 partes de estearato de aluminio (emulsificador de fase inversa). Al mismo tiempo que se agitaba a 40°C la solución mezclada, se vertieron gradualmente 300 partes de éter de petróleo en la misma para
25 producir microcápsulas de un diámetro máximo de partícula
30



de aproximadamente 20 micras que tenían la solución acuosa del tinte como sustancia incluida y la etilcelulosa como capa de recubrimiento. La solución obtenida que contenía microcápsulas se enfrió a 10°C. Después se separaron las microcápsulas de la solución por una operación de centrifugado.

Las microcápsulas así obtenidas se introdujeron en una fibra acrílica de la misma manera que en el Ejemplo 2 utilizando una dispersión obtenida dispersando dichas microcápsulas en una concentración de 5% en una solución acuosa al 44% de tiocianato sódico.

Las fibras obtenidas contenían aproximadamente 4,5% en volumen de las microcápsulas que incluían la solución del tinte y tenían un tono iridiscente que variaba dependiendo del ángulo.

Ejemplo 5

Se preparó una dispersión dispersando y emulsi-
ficando 10 partes de tris(1,3-clorobromo-isopropil)fosfa-
to (retardador de llama líquido) en 250 partes de agua a
la temperatura ambiente. Se añadieron a esta dispersión
50 partes de agua que contenía 6 partes de resina termo-
durecible de tipo melamina y 0,6 partes de un agente de
curado de tipo amina orgánica. La mezcla se agitó a la
temperatura ambiente durante 30 minutos y a 80°C durante
1 hora para formar microcápsulas (diámetro de partícula
3-4 micras) que contenían el retardador de llama. Las mi-
crocápsulas se separaron del líquido y se lavaron. Luego
se añadieron las microcápsulas separadas a una solución de
hilatura acrílica constituida por 11 partes de copolímero

387097

15 FEB 1968



acrilonitrilo-acrilato de metilo (contenido en acrilonitrilo 90%), 39 partes de tiocianato sódico y 50 partes de agua. La concentración de las microcápsulas en la solución de hilatura fue 4,4%.

5 Luego se extruyó la solución de hilatura en un baño de coagulación (solución acuosa al 12% de tiocianato sódico) a 2°C a través de una hilera que tenía 50 orificios (diámetro de orificio 0,09 mm.) para formar filamentos coagulados, que se lavaron luego con agua, se estiraron 10 veces su longitud en agua hirviente y se sometieron después a un tratamiento de relajación en fase húmeda a 125° C para obtener fibras acrílicas que contenían las microcápsulas. Por análisis, las fibras contenían 28,2 % del retardador de llama. Incluso después de teñir a 100° C, el contenido de retardador de llama era todavía tan alto como 21,4 %.

15 A fines de comparación, se repitió el mismo procedimiento excepto que se añadió la misma cantidad del retardador de llama sin encapsulación directamente a la solución de hilatura. En este caso, el contenido del retardador de llama en las fibras resultantes fué solo de 20 %. Después del teñido a 100° C, las fibras contenían sólo 12,5 % del retardador de llama.

Ejemplo 6

25 Diez partes de polvo de creta (CaCO_3) se dispersaron y se emulsificaron en una solución de 6 partes de poliestireno disueltas en 194 partes de tolueno. Luego, al mismo tiempo que se impartía un alto esfuerzo de cizallamiento se añadió a la dispersión un gran exceso de metanol (no-disolvente del poliestireno) para formar microcápsulas



(diámetro de partícula aproximadamente 10 micras) constituidas por la creta encapsulada dentro de una capa de recubrimiento de poliestireno. Se separaron las microcápsulas, se lavaron con agua y se añadieron a una solución acrílica de hilatura del Ejemplo 5, produciéndose las fibras de la misma manera que en el Ejemplo 5. El contenido de las microcápsulas en las fibras resultantes fué 1 %. Incluso cuando las fibras se trataron en un medio acuoso (pH 1,2) a 100° C, la creta encapsulada quedó retenida en la fibra y no se separó por disolución.

A fines de comparación, se repitió el mismo procedimiento excepto que la creta no se encapsuló sino que se añadió directamente a la solución de hilatura. Cuando las fibras resultantes se trataron en un medio acuoso de la misma manera que se ha mencionado arriba, casi la totalidad de la creta se separó por destilación de la fibra.

Ejemplo 7

Se emulsificaron 10 partes de tetracloruro de carbono y se dispersaron en 30 partes de una solución acuosa al 10 % de gelatina, añadiendo luego a la dispersión 30 partes de una solución acuosa al 10 % de goma arábica. La mezcla se calentó a 40° C y luego se añadieron 140 partes de agua a 40° C. Se añadió luego una solución acuosa al 10 % de ácido acético para ajustar el pH a 4-4,3 y formar un coacervado de tetracloruro de carbono. La mezcla se enfrió a 5-10° C, y se añadió después 1 parte de una solución acuosa al 37 % de formaldehído, y se aumentó el pH de la mezcla a 9 con una solución acuosa al 10 % de hidróxido sódico. La mezcla se dejó en reposo durante una

387097



noche y luego se separaron las microcápsulas y se lavaron con agua.

Las microcápsulas que incluían tetracloruro de carbono se añadieron y dispersaron en una solución acrílica de hilatura constituida por 14,9 partes de copolímero acrilonitrilo-acrilato de metilo (contenido en acrilonitrilo 90 %) y 85,1 partes de solución acuosa de ácido nítrico al 60 %. La solución de hilatura se extruyó luego en un baño de coagulación (solución acuosa al 13,2 % de ácido nítrico) a 3º C a través de una hilera que tenía 50 orificios (diámetro de orificio 0,09 mm.) para formar filamentos coagulados. Los filamentos se lavaron con agua, se estiraron 5 veces su longitud y se sometieron luego a un tratamiento en caliente de relajación en fase húmeda a 120º C, para obtener fibras que retenían en las mismas microcápsulas que contenían tetracloruro de carbono.

Ejemplo 8

Se añadieron 10 partes de óxido de titanio a una mezcla de 99 partes de solución acuosa al 45 % de tiocianato sódico y 1 parte de poli(alcohol vinílico) parcialmente hidrolizado, y la mezcla resultante se agitó para obtener una dispersión uniforme. Se añadió a la dispersión 1 parte de solución acuosa al 37 % de formaldehído y 0,1 partes de glioxal, añadiéndose después 0,1 partes de cloruro de zinc, para obtener microcápsulas que contenían óxido de titanio.

Las microcápsulas así obtenidas se añadieron a una solución de hilatura constituida por 14,2 partes de nylon-6- y 85,5 partes de solución acuosa al 62 % de ácido nítrico. La cantidad de las microcápsulas fué de 0,5 % ba-

387097

-7 JU



sada en el nylon-6. Posteriormente, se extruyó la solución de hilatura resultante en un baño de coagulación (solución acuosa al 5 % de nitrato de calcio) a 5° C a través de una hilera que tenia 50 orificios (diámetro de orificio 0,09 mm) para formar filamentos coagulados. Los filamentos se lavaron con agua, se estiraron 10 veces su longitud en agua hirviendo y se sometieron luego a un tratamiento en caliente de relajación en fase húmeda a 120° C. De este modo se obtuvieron fibras de nylon (aproximadamente 3 deniers) que retenian en sí mismas microcápsulas que contenian óxido de titanio.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Japón el 10 de Enero de 1.970, con el número 3102/70, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

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

1ª.- Un método de producir una fibra artificial que contiene un modificador de la fibra encapsulado que comprende añadir a una solución de hilatura de un polímero formador de fibras partículas esféricas sustancialmente sólidas que tienen un diámetro de partícula de 0,5 a 30 micras y que contienen un modificador de la fibra cuya superficie está recubierta

5.6.73

27



387097

5 con una capa de una sustancia altamente molecular, formadora de película, que es incompatible o que no reacciona con dicho modificador y que es insoluble o difícilmente soluble en agua y en un disolvente, y extruir luego la solución de hilatura a través de una hilera, en un medio coagulante.

2ª.- Un método según la reivindicación 1, en el que el medio coagulante es líquido.

10 3ª.- Un método según la reivindicación 1, en el que el polímero formador de fibras es un polímero o copolímero de acrilonitrilo.

15 4ª.- Un método según la reivindicación 1, en el que el disolvente para formar la solución de hilatura se elige del grupo que consiste en dimetilformamida, dimetilacetamida, carbonato de etileno, sulfóxido de dimetilo, soluciones acuosas concentradas de sales inorgánicas y ácido nítrico.

20 5ª.- Un método según la reivindicación 1, en el que la solución de hilatura se prepara disolviendo un polímero o copolímero de acrilonitrilo en una solución acuosa concentrada de un tiocianato.

6ª.- Un método según la reivindicación 1, en donde las partículas tienen un diámetro de 1-20 micras.

25 7ª.- Un método según la reivindicación 1, en donde la capa de recubrimiento de las partículas tiene un espesor de 0,01 - 0,5 micras.

8ª.- Un método según la reivindicación 1, en donde las partículas son microcápsulas.

30 9ª.- Un método según la reivindicación 8, en donde las microcápsulas son las preparadas por un método

387097-7 JUN



de coacervación.

10^a.— Un método según la reivindicación 8^a en donde las microcápsulas son las preparadas por un método de polimerización interfacial.

5 11^a.— Un método según la reivindicación 1^a en donde el polímero formador de fibra es polímero sintético o polímero natural.

10 12^a.— Un método según la reivindicación 11^a, en donde el polímero sintético se selecciona del grupo que consiste de poliamida, poliésteres, polímeros vinílicos y polímeros acrílicos.

13^a.— Un método según la reivindicación 11^a, en donde el polímero natural es celulosa o acetato de celulosa.

15 14^a.— Un método de producir una fibra artificial que contiene un modificador de la fibra encapsulado.

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

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

Madrid, -7 JUN. 1973

P.A.

Alberte de Bizburu
Por poder.