

403494



Int. Cl.º: <u>DOI F</u>

PATENTE DE INVENCION

403494

Ref: Le A 13 765-Sp.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

Memoria Descriptiva

sobre:

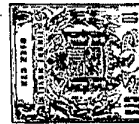
Procedimiento para la obtención de películas, hilos y fibras de brillo estable.

====

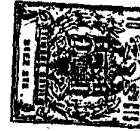
Solicitante **FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT**, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

====

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de películas, hilos y fibras con brillo estable de mezclas de copolímeros a base de copolímeros del acrilonitrilo con 35 a 60 % en peso de cloruro de vinilideno y/o cloruro de vinilo.



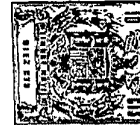
- En la fabricación de películas, hilos ó fibras de copolímeros de acrilonitrilo con cloruro de vinilideno y/ó cloruro de vinilo ha demostrado ser desventajoso que se pierda el brillo en los productos obtenidos y aparezcan más ó menos mate cuando se ponen en contacto con agua ó vapor de agua a temperatura más elevada. Forzósamente se exponen los artículos moldeados tales como hilos durante los procesos de elaboración a los efectos del agua caliente ó del vapor de agua, por ejemplo, los hilos al ser estirados ó rizados, los hilos preparados de ellos, por ejemplo, en los procesos de tejido y los tejidos terminados al ser lavados y planchados. La matización es provocada por pequeñísimos huecos, vacuolos, que se desarrollan en el interior de las películas, hilos ó fibras bajo condiciones determinadas, por ejemplo, al hervir en agua.
5. La matización implicada por los vacuolos es incontrolable y depende evidentemente en alto grado de las condiciones externas, es decir, de la duración y de la temperatura con la que actúa el agua, de manera que los objetos fabricados de los hilos, fibras ó películas muestran una imagen heterogenea.
10. Se ha descubierto ahora que en las películas, hilos ó fibras de copolímeros del acrilonitrilo, que contienen un 35 a 60 % en peso de cloruro de vinilideno y/ó cloruro de vinilo, se puede mejorar considerablemente la estabilidad al brillo si como materias primas de las fibras se moldean mezclas de polímeros a partir de soluciones y la composición de las mezclas se selecciona de manera que se compongan de 95 a 60 partes en peso de un copolímero de cloruro de vinilo y/ó cloruro de vinilideno con un mínimo de 40 y un máximo de 65 partes en peso de acrilonitrilo y de 5 a 40 partes en peso, preferentemente 10 a 20 partes en peso de un copolímero de la N-vinil
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



5. pirrolidona que contiene como mínimo 15, ventajosamente 15 a 25 % en peso de vinilpirrolidona como componente. Además es característico para la composición de las mezclas de copolímero de la presente invención que los copolímeros del cloruro de vinilo y/ó cloruro de vinilideno con acrilonitrilo contengan, en caso dado, un comonomero afin a los colorantes, preferentemente un 0,2 a 4 % en peso.

10. Por lo tanto, es objeto de la presente invención un procedimiento para la obtención de películas, hilos y fibras de mezclas de copolímeros a partir de copolímeros del acrilonitrilo con cloruro de vinilideno y/ó cloruro de vinilo que se caracteriza porque se forman mezclas de copolímero que se componen de un 95 a 60 partes en peso de un copolímero del acrilonitrilo con 35 a 60 % en peso de cloruro de vinilideno y/ó cloruro de vinilo, en caso dado con un ulterior componente de 15. vinilo copolimerizable, que contenga grupos ácidos ó básicos funcionales, y 5 a 40 partes en peso de un copolímero ó copolímero de injerto de la N-vinilpirrolidona que se componga como mínimo en un 15 % de unidades de N-vinilpirrolidona.

20. Como comonomeros de la N-vinilpirrolidona sean mencionados los acrilatos, metacrilatos, maleinatos, fumaratos, itaconatos de alcoholes alifáticos con 1 a 4 átomos de carbono, las correspondientes amidas y sus productos de sustitución de 25. alquilo C₁-C₄, los nitrilos correspondientes, los ésteres de vinilo, isopropenilo y alilo de ácidos grasos con 1 a 4 átomos de carbono, el bisacetato de metileno propanol, además, el estireno, el cloruro de vinilo ó bién de vinilideno y el carbonato de vinileno, que se pueden emplear individualmente en ó conjunto. Preferentemente se obtienen copolímeros que 30. tienen un 25 a 50 % en peso de N-vinilpirrolidona.



Para asegurar una suficiente entintabilidad se agregan convenientemente, en la preparación del copolímero a partir de acrilonitrilo y un 35 a un 60 % en peso de cloruro de vinilideno y/ó cloruro de vinilo, en forma en sí conocida, aproximadamente un 0,2 a 4 % de aquellos monómeros polimerizables que llevan grupos funcionales ácidos ó básicos, tales como ácido estirenosulfónico, ácido metalilsulfónico, (met-)acriloil-(dimetil-)taurina, (met-)acriloil-aminobenceno-benceno-disulfonimida, vinilpiridina, (met-)acriloil-dialquilaminoetanoléter.

Como disolventes orgánicos adecuados, que se pueden emplear para la obtención de las soluciones de hilado de las mezclas de la presente invención, sean mencionados los disolventes polares usuales para el poliacrilonitrilo, tales como dimetilformamida, dimetilacetamida, etilencarbonato, γ -butirolactona, dimetilsulfóxido, triamina de ácido hexametilfosfórico; adicionalmente entran también en consideración, como disolventes, por ejemplo, acetona, ciclohexanona y tetrahidrofurano.

Los copolímeros de la N-vinilpirrolidona se pueden obtener según procedimientos usuales. Especialmente favorable es la polimerización en el mismo disolvente que se ha de emplear para el moldeo de las mezclas de polímero a películas, hilos ó fibras.

El peso molecular de los copolímeros de la N-vinilpirrolidona agregados según la presente invención puede oscilar entre amplios márgenes. En general se emplean polímeros con valores K (según H. Fikentscher, Cellulosechemie 13 (1932), pág. 58) entre 2 y más de 100; preferentemente se emplean polímeros con valores K entre 30 y 90. Es sorprendente que hag



- ta los copolímeros con valor K reducido se puedan retirar de los hilos según la presente invención solo en reducida escala al ser tratados con agua caliente ó vapor de agua. El contenido en el copolímero de la N-vinilpirrolidona se puede determinar fácilmente espectroscópicamente a partir de la proporción entre las intensidades de las bandas en 1665 cm^{-1} y 2240 cm^{-1} si se ha empleado un disolvente orgánico que no absorba en este lugar ó su contenido se haya recogido en una determinación independiente.
- 5.
10. Para la obtención de hilos se hilan las soluciones de las mezclas de 95 a 60 partes en peso del copolímero del acrilonitrilo con 35 a 60 % en peso de cloruro de vinilideno y/ó cloruro de vinilo y 5 a 40 partes en peso del copolímero de la vinilpirrolidona en forma conocida, en seco ó en húmedo,
15. los hilos obtenidos se estiran, se fijan contra el encojimiento y en caso dado se rizan y cortan. Una estabilidad al brillo especialmente buena se logra si los hilos obtenidos se liberan lo más ampliamente posible del disolvente empleado, por lo general se lavan a un contenido inferior a 1 % y a continuación se someten en estado húmedo ó seco a un tratamiento
20. térmico por encima de los 100°C y por debajo de los 180°C . Su duración depende de la temperatura empleada; a una temperatura de 180°C no se debieran sobrepasar algunos segundos; a 100°C puede ascender, por ejemplo, hasta a 2 horas.
25. Pero también sin este tratamiento ulterior térmico se logra una estabilidad del brillo duradera en los artículos moldeados de los copolímeros del acrilonitrilo con un 35 a un 60 % en peso de cloruro de vinilideno. Bién es sabido que los hilos, fibras ó películas de copolímeros del acrilonitrilo con
30. un 35 a un 60 % en peso de cloruro de vinilideno y/ó cloruro



de vinilo se pueden liberar de los vacuolos sin el aditivo de la presente invención, por ejemplo, calentando los tejidos tejidos obtenidos de ellos brevemente a, por ejemplo, 130 a 140 °C; pero sin la adición de las soluciones de hilado del aditivo según la presente invención el efecto logrado no es estable, contrario al del procedimiento según la presente invención y la matización por los vacuolos retorna de nuevo en una ulterior actuación de vapor de agua ó también de agua caliente.

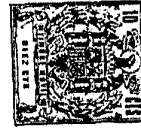
5. Especialmente digno de mención es que por la adición propuesta según la presente invención se mejora la resistencia a la inflamación del material en lugar de reducirla como hubiese sido de esperar según las reglas de mezcla.

Ejemplo 1

15. En 33 partes en volumen de terc.butanol se polimerizan 10 partes en peso de N-vinilpirrolidona recién destilada y 10 partes en peso de acrilato de metilo con ayuda de 0,01 partes en peso de azodisobutirodinitrilo, a 80°C. La reacción ha terminado esencialmente después de 2 horas. Después de haberse mantenido durante la noche la temperatura, se obtiene, en
20. un rendimiento superior al 90 %, mediante precipitación y lavado con éter de petroleo y secado en el armario de secado en vacío a 50°C, un polímero A con un valor K según H. Fikentscher, Cellulosechemie 13 (1932) pág. 58 medido en dimetilformamida a 25°C en solución al 0,5 % de 88,0, cuyo contenido en
25. unidades de N-vinilpirrolidona asciende, según el análisis de nitrógeno, a un 42 %.

30. Si se polimerizan en igual forma a 90°C en 25 partes en volumen de terc.butanol 6 partes en peso de N-vinilpirrolidona recién destilada y 9 partes en peso de acrilato de metilo

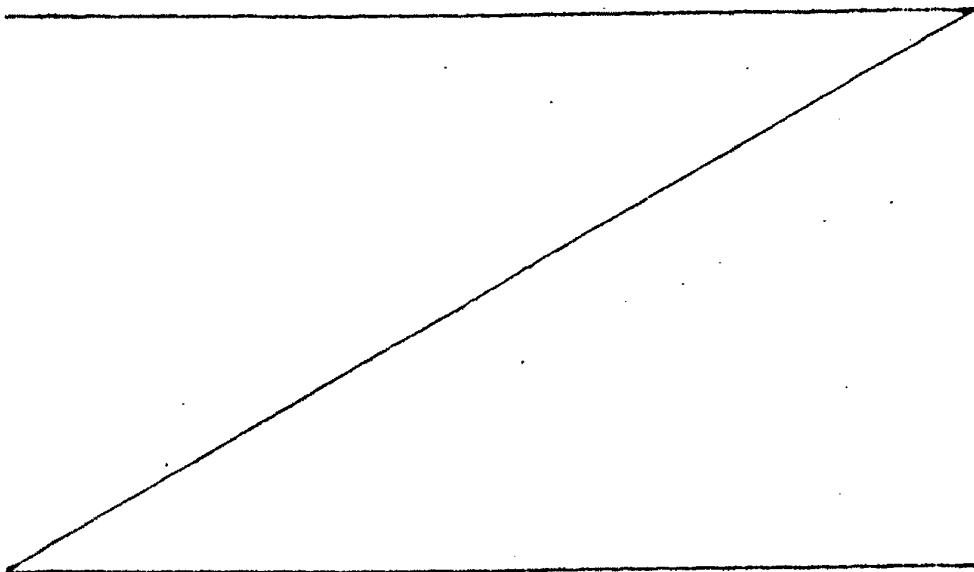
403494 - 7 -



con ayuda de 0,0075 partes en peso de azodisobutirodinitrilo, entonces se obtiene, con un rendimiento del 93 %, un polímero B con un valor K de 82,7, que, según el análisis de nitrógeno, contiene un 36 % de unidades de N-vinilpirrolidona.

5. De un copolímero de 59 partes en peso de acrilonitrilo, 40 partes en peso de cloruro de vinilideno y 1 parte en peso de metacrililoilaminobenceno-bencenodisulfonimida se preparan con y sin adición de 4, 7,5, 10 y 15 % en peso (referido al polímero total) de los polímeros A y B soluciones al 10 % en dimetilformamida. De éstas se estiran películas y se secan a 50°C y la comprobación de la estabilidad contra la formación de vacuolos se determina de la manera siguiente:

10. Las películas se estiran en agua hirviendo al cuádruple, se hierven durante 1 hora en agua, se seca durante 1 hora a 50°C, se trata térmicamente durante 20 minutos a 140°C y se hierva en agua durante 1 hora y se seca durante 30 minutos a 50°C. La matización, es decir la estabilidad contra una formación de vacuoles mediante el agua caliente se enjuicia de la manera siguiente:





T A B L A 1

	Película hervida durante 1 hora		Tratada térmicamente a 140°C	hervida durante 1 hora y secada durante ½ hora
	húmeda	seca		
<u>Polímero A</u>				
sin aditivo	turbia	turbia	clara	muy turbia
con un 4 %	débilmente turbia	turbia	clara	turbia
con un 7,5%	casi clara		clara	débilmente turbia
con un 10 %	clara	clara	clara	casi clara
con un 15 %	clara	clara	clara	clara
<u>Polímero B</u>				
con un 4 %	débilmente turbia		débilmente turbia	turbia
con un 7,5%	casi clara		clara	débilmente turbia
con un 10 %	clara	casi clara	clara	muy débilmente turbia
con un 15 %	clara	clara	clara	clara

Se aprecia que los fenómenos de enturbiamiento, que se presentan por un repetido tratamiento de la película libre de aditivos con agua hirviendo, se pueden eliminar con cantidades cada vez mayores de los copolímeros A y B cada vez en mejor escala, con un 10 % de aditivo casi totalmente y con un 15 % de aditivo totalmente hasta hacerlas desaparecer, de manera que, en un volumen correspondiente, el material resulta ser totalmente estable al brillo y estable contra la formación de vacuoles, por el agua caliente.

10. Ejemplo 2

En 33 partes en volumen de terc.butanol se polimerizan 10 partes en peso de N-vinilpirrolidona recién destilada y 10 partes en peso de acetato de vinilo con ayuda de 0,01 partes en peso de azodisobutirodinitrilo a 80°C. Después de 20 ho-

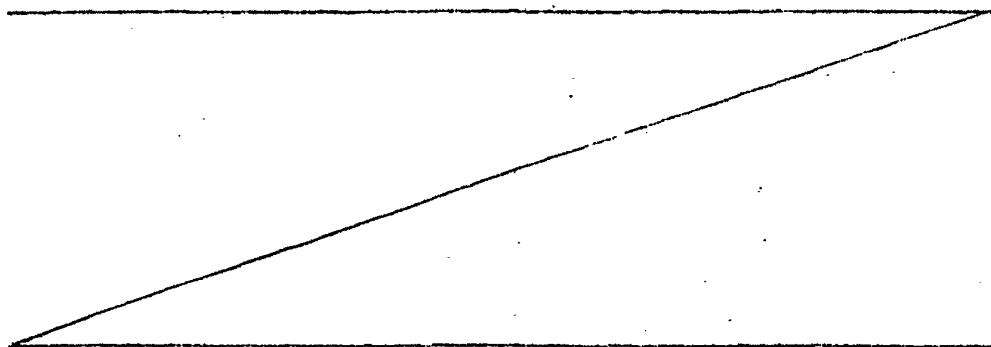
403494

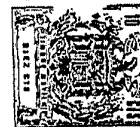
- 9 -



ras se obtiene, al elaborar con éter de petróleo, en un rendimiento a 75 %, un polímero A con un valor K de 97,9 y un 50,8 % de N-vinilpirrolidona incorporada, determinado por análisis de hidrógeno.

5. En forma análoga se polimerizan, en 25 partes en volumen de terc.butanol a 90°C, 6 partes en peso de N-vinilpirrolidona con 9 partes en peso de acetato de vinilo, ó bien 5 partes en peso de N-vinilpirrolidona con 10 partes en peso de acetato de vinilo con ayuda de 0,0075 partes en peso de azodiisobutirodinitrilo. Se obtiene en cada caso, con un rendimiento del 80 %, un polímero B con un valor K de 54,9 y un 44 % de unidades de N-vinilpirrolidona incorporadas, ó bien un polímero C con un valor K de 56,4 y un 40 % de unidades de N-vinilpirrolidona incorporadas.
- 10.
15. De un copolímero de 59 partes en peso de acrilonitrilo, 40 partes en peso de cloruro de vinilideno y 1 parte en peso de metacriloilaminobenceno-bencenodisulfonimida se preparan, sin y con adición de 4, 7,5, 10 y 15 % en peso (referido al polímero total) de los polímeros A, B y C, soluciones al 10% en dimetilformamida. De ésta se estiran películas, se secan a 50°C y en igual forma que en el ejemplo 1, se comprueba su estabilidad contra el desarrollo de vacuolos. El resultado se refleja en la tabla 2.
- 20.





T A B L A 2

	Película hervida durante 1 hora		Tratada térmicamente a 140°C	Hervida durante 1 hora y secada durante ½ hora
	húmeda	seca		
<u>Polímero A</u>				
sin aditivo	turbia	turbia	clara	muy turbia
con un 4 %	débilmente turbia	casi clara	clara	débilmente turbia
con un 7,5%	clara	clara	clara	casi clara
con un 10 %	clara	clara	clara	clara
con un 15 %	clara	clara	clara	clara
<u>Polímero B</u>				
con un 4 %	casi clara	débilmente turbia	clara	turbia
con un 7,5 %	clara	casi clara	clara	débilmente turbia
con un 10 %	clara	clara	clara	casi clara
con un 15 %	clara	clara	clara	clara
<u>Polímero C</u>				
con un 4 %	débilmente turbia	turbia	casi clara	turbia
con un 7,5 %	casi clara	débilmente turbia	clara	débilmente turbia
con un 10 %	casi clara	casi clara	clara	clara
con un 15 %	clara	clara	clara	clara

La matización de la película libre de aditivo se reduce ya considerablemente mediante pequeñas adiciones del copolímero y con un 10 % ha desaparecido prácticamente en su totalidad, de manera que el material resulta ser estable contra el desarrollo

5. de vacuolos por los efectos del agua caliente.

Ejemplo 3

En el ensayo de película descrito en el ejemplo 1 se emplean los copolímeros de N-vinilpirrolidona y vinilacetato mencionados en la tabla 3 junto con un copolímero de 59 partes en peso de acrilonitrilo, 40 partes en peso de cloruro de vinilideno y 1 parte en peso de metacrililoil-aminobenceno-bencenodisulfonimida.

T A B L A 3

	Película hervida durante 1 hora		Tratada térmicamente a 140°C	Hervida durante 1 hora y secada durante $\frac{1}{2}$ hora
	húmeda	seca		
sin aditivo	turbia	turbia	clara	muy turbia
con un 7,5% de copolímero 20 vinilpirrolidona	muy turbia	muy turbia	casi blanca	casi blanca
con un 15% K = 20 80 acetato de vinilo	blanco azulado	blanca	blanca	blanca
con un 7,5% de copolímero 30 vinilpirrolidona	clara	muy turbia	clara	débilmente turbia
con un 15% K = 30 70 acetato de vinilo	clara	clara	clara	clara
con un 7,5% de copolímero 50 vinilpirrolidona	clara	clara	clara	clara
con un 15% K = 27 50 acetato de vinilo	clara	clara	clara	clara
con un 7,5% de copolímero 60 vinilpirrolidona	clara	clara	clara	clara
con un 15% K = 31 40 acetato de vinilo	clara	clara	clara	clara

Mientras en copolímero de 20 partes de vinilpirrolidona y 80 partes de acetato de vinilo demuestra en esta serie ser aún
10. suficientemente eficaz, los demás son excelentemente adecuados para hacer desaparecer la matización por los efectos del agua



bajo el calor, de manera que el material resulta ser estable contra el desarrollo de vacuolos.

Ejemplo 4

5. En un copolímero de 59 partes en peso de acrilonitrilo, 40 partes en peso de cloruro de vinilideno y 1 parte en peso de metacrililoilaminobenceno-bencenosulfonimida se preparan, en cada caso, soluciones al 25 % en dimetilformamida sin y con adición de un 15 % (referido a la totalidad del polímero) de los copolímeros descritos en el ejemplo 1, de 10 partes en peso de N-vinilpirrolidona y 10 partes en peso de acrilato de metilo ó bien 6 partes en peso de N-vinilpirrolidona y 9 partes en peso de acrilato de metilo. Se hilan a través de una tobera de hilado con 90 orificios en un baño de precipitación de una solución acuosa al 40 % de dimetilformamida a temperatura ambiente, y en un baño de agua hirviendo se estira al cuádruple. Tiras de muestra de los haces de hilos obtenidos se montan sobre un bastidor, se mantienen durante 30 minutos en agua hirviendo, y se seca durante 1 hora a 50°C en el armario secador. Los haces de hilos tratados una segunda vez en igual forma se someten adicionalmente a un tratamiento térmico de 20 minutos a 140°C; a continuación se vuelve a hervir durante 30 minutos en agua hirviendo y se seca durante 1 hora a 50°C en el armario secador.
- 10.
- 15.
- 20.
25. Se comprueba la estabilidad al brillo, es decir la estabilidad contra el desarrollo de vacuolos, introduciendo los haces de hilos obtenidos en una mezcla de 70 partes en volumen de o-nitrotolueno y 30 partes en volumen de clorobenceno, cuyo índice de refracción se encuentra tan alto que no se aprecien los contornos exteriores de los hilos y aparezcan los vacuolos existentes en los hilos. Para hacer el enjuiciamiento
- 30.



5. se ha de esperar aproximadamente 1 hora, convenientemente hasta el día siguiente, hasta que los vacuolos abiertos, bastos, que están implicados por el proceso de hilado en húmedo, se hayan llenado con la mezcla de disolvente y se hayan vuelto invisibles. Se enjuician según una escala arbitraria en la que 0 significa que no se aprecian vacuolos y 10 un fuerte en turbiamiento por numerosos vacuolos.

	hervido durante 30' y secado	Tratado térmicamente adicionalmente durante 20' a 140°C hervido durante 30' y secado
1) sin aditivo	10	9
2) con un 15% de copolímero de 10 partes en peso de N-vinilpirrolidona y 10 partes en peso de acrilato de metilo	0	1
3) con un 15% de copolímero de 6 partes en peso de N-vinilpirrolidona y 9 partes en peso de acrilato de metilo	0	4

Ejemplo 5

10. En forma correspondiente a la del ejemplo 4 se disuelven 15 partes en peso de los copolímeros descritos en el ejemplo 2, de 10 partes en peso de N-vinilpirrolidona y 10 partes en peso de acetato de vinilo ó bien 6 partes en peso de N-vinilpirrolidona y 9 partes en peso de acetato de vinilo ó bien
15. 5 partes en peso de N-vinilpirrolidona y 10 partes en peso de acetato de vinilo junto con 85 partes en peso de un copolímero de 59 partes en peso de acrilonitrilo, 40 partes en peso de cloruro de vinilideno y 1 parte en peso de metacrilatoil-aminobenceno-bencenodisulfonimida a una solución en total al 25% en dimetilformamida, se hila según el ejemplo 4 y los hilos ob



tenidos se comprueban en su estabilidad al brillo, es decir en su estabilidad contra los vacuolos. Se obtiene lo siguiente:

	hervido durante 30' y secado	Tratado térmicamente adicionalmente durante 20' a 140°C, hervido durante 30' y secado
1) sin aditivo	10	9
2) con un 15% de copolímero de 10 partes en peso de N-vinilpirrolidona y 10 partes en peso de acetato de vinilo	0	0,5
3) con un 15% de copolímero de 6 partes en peso de N-vinilpirrolidona y 9 partes en peso de acetato de vinilo	0,5	0,5
4) con un 15 % de copolímero de 5 partes en peso de N-vinilpirrolidona y 10 partes en peso de acetato de vinilo	0,5	0,5

Ejemplo 6

5. En 33 partes en volumen de terc.butanol se polimerizan 11,1 partes en peso de N-vinilpirrolidona recién destilada y 5,3 partes en peso de acrilonitrilo con ayuda de 0,01 parte en peso de azodiisobutirodinitrilo a 80°C en el plazo de 16 horas. En la elaboración con ayuda del éter de petróleo se obtiene en un rendimiento al 85 % un polímero con un valor K de 78,8.

10. Soluciones de hilado al 25 % de un copolímero de 59 partes en peso de acrilonitrilo, 40 partes en peso de cloruro de vinilideno y 1 parte en peso de metacriloil-aminobenceno-
15. -bencenodisulfonimida se preparan sin y con un 10 ó bien 15 % en peso de aditivo del copolímero descrito a partir de 1 mol de N-vinilpirrolidona y 1 mol de acrilonitrilo, se hila como



en el ejemplo 4 a hilos y éstos se comprueban en su estabilidad al brillo es decir en su estabilidad contra vacuolos. Se obtiene el siguiente enjuiciamiento.

	hervido durante 20' y secado	Tratado térmicamente durante 20' a 140°C, hervido durante 30' y secado
1) sin aditivo	10	9
2) con un 10 % de copolímero de 11,1 partes en peso de N-vinil pirrolidona y 5,3 partes en peso de acrilonitrilo	8	6
3) con un 15 % de copolímero de 11,1 partes en peso de N-vinil pirrolidona y 5,3 partes en peso de acrilonitrilo	8	2

Ejemplo 7

5. En 25 partes en volumen de dimetilformamida se polimerizan 5 partes en peso de N-vinilpirrolidona recién destilada y 10 partes en peso de acrilato de metilo con ayuda de 0,0075 partes en peso de azodiisobutirodinitrilo a 90°C en el plazo de 14 horas. Se obtiene con un rendimiento de un 72 %, un

10. producto con un valor K de 42,5, medido en dimetilformamida en solución al 0,5 % a 25°C.

13,7 partes en peso de la solución de copolímero obtenida se diluyen con 65 partes en peso de dimetilformamida y después se disuelven allí 21,25 partes en peso de un copolímero

15. de 59 partes en peso de acrilonitrilo, 40 partes en peso de cloruro de vinilideno y 1 parte en peso de metacriloil-amino-benceno-bencenodisulfonimida.

De la solución obtenida se hilan hilos como en el ejemplo 4 y en éstos se comprueba la estabilidad contra vacuolos.

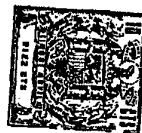
20. Se enjuician en el primer ensayo (hirviendo durante 30' y se-



cado) en la escala de 0 a 10 con la nota 0, en el segundo ensayo (tratado térmicamente adicionalmente durante 20 minutos a 140°C, hirviendo durante 30 minutos y secado) con la nota 2.

Ejemplo 8

5. En 41,7 partes en peso de una solución al 15 % de agua en dimetilformamida se disuelven 5 partes en peso de N-vinilpirrolidona, 10 partes en peso de acrilato de metilo, 0,3 partes en peso de solución acuosa al 10 % de persulfato amónico y 0,6 partes en peso de una solución acuosa al 2 % de sodio-
10. -formaldehído sulfoxílico ($\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{SO}_2\text{Na}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Después de 16 horas a temperatura ambiente se obtiene una solución de polímero muy viscosa casi rígida, claramente transparente. Una muestra precipitada con agua muestra un rendimiento de un 96 % de un producto con un valor K 81 que se ha medido en
15. solución al 0,5 % en dimetilformamida a 25°C.
- De la solución obtenida se mezcla una cantidad que corresponde a 3,75 partes en peso de polímero, es decir un 15 % de aditivo, referido al polímero total, con una solución de
20. 21,25 partes en peso de un copolímero de 59 partes en peso de acrilonitrilo, 40 partes en peso de cloruro de vinilideno y 1 parte en peso de metacriloil-aminobenceno-bencenodisulfonida en dimetilformamida, a una solución de hilado totalmente clara a un total de 25 %. Se hila en forma correspondiente a
25. la descrita en el ejemplo 4 a hilos y éstos se comprueban con respecto a su estabilidad contra los vacuolos. El enjuiciamiento dá en el primer ensayo (hirviendo durante 30' y secado) en la escala de 0 a 10 la nota 0 y en el segundo ensayo (tratado adicionalmente térmicamente durante 20' a 140°C, hirviendo durante 30' y secado) la nota 1.

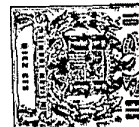
Ejemplo 9

5. En 42,2 partes en peso de una solución al 10 % de agua en dimetilformamida se disuelven 5 partes en peso de N-vinilpirrolidona, 10 partes en peso de acrilato de metilo, 1 parte en peso de una solución al 10 % de terc.butilperpivalato en dimetilformamida y 1,8 partes en peso de una solución acuosa al 2 % de sodio formaldilsulfoxílico. Después de 18 horas a 50°C se obtiene una solución clara viscosa. Una muestra precipitada con agua da un rendimiento de un 96 %; el valor K del producto es de 63,4, medido en dimetilformamida en solución al 0,5% a 25°C.

10. De la solución obtenida se mezcla una cantidad que corresponde a 3,75 partes en peso de polímero, es decir, un 15% de aditivo, referido al polímero total, con una solución de 15. 21,25 partes en peso de un copolímero de 59 partes en peso de acrilonitrilo, 40 partes en peso de cloruro de vinilideno y 1 parte en peso de metacriloil-aminobenceno-bencenodisulfonida en dimetilformamida a una solución de hilado totalmente clara con un total del 25 %. Se hila en forma correspondiente a la descrita en el ejemplo 4 y estos hilos se comprueban en su estabilidad al brillo, es decir en su estabilidad contra los vacuolos. El enjuiciamiento da en el primer ensayo (hirviendo durante 30' y secado) en la escala de 0 a 10 el valor 0, en el segundo ensayo (tratado térmicamente adicionalmente 20' a 140°C, hirviendo durante 30' y secado) la nota 1.

- N O T A -

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son 25. 30. susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alte-



ren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 5 de junio de 1971, bajo el número P 21 28 002.4, acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre

5. PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PELICULAS, HILOS Y FIBRAS DE BRILLO ESTABLE; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª.- Procedimiento para la obtención de películas, hilos y fibras de brillo estable, caracterizado porque se mezclan entre sí 95 a 60 partes en peso de un copolímero del acrilonitrilo con un 35 a 60 % en peso de cloruro de vinilideno y/o cloruro de vinilo, en caso dado con otro componente
15. de vinilo copolimerizable, conteniendo grupos funcionales ácidos ó básicos, y 5 a 40 partes en peso de un copolímero ó copolímero de injerto de la N-vinilpirrolidona que contiene como mínimo un 15 % de unidades de N-vinilpirrolidona en un disolvente orgánico y la solución formada se elabora a películas,
20. hilos y fibras.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las películas, hilos y fibras obtenidas después de retirar el disolvente adherido en estado seco ó húmedo se someten a un tratamiento térmico entre 100 y 180°C.

25. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho disolvente orgánico se elige de entre dimetilformamida, dimetilacetamida, etilencarbonato, γ -butirolactona, dimetilsulfóxido, hexametilfosforotriamida, acetona, tetrahidrofurano y ciclohexanona.

30. 4ª.- Procedimiento para la obtención de películas, hi-
- ME*

403494

- 19 -



los y fibras de brillo estable, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 19 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid

12 SET. 1972

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MODET

Pr. R. Ekmeder, L. Gasta Fernández

mce