

403495



403495

PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 13 685-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

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

Procedimiento para la obtención de películas, hilos y fibras de copoli-acrilonitrilo.

Int. Cl.²: D01F

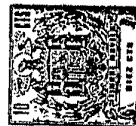
Solicitante FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de películas, hilos y fibras con una estabilidad al brillo mejorada, a partir de una mezcla de copolímeros de acrilonitrilo con una poli-N-vinilpirrolidona.

5.

403495

- 2 -



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 de los productos obtenidos y aparezcan más ó menos mate cuando se ponen en contacto con agua ó vapor de agua a temperatura más elevada. Forzosamente se exponen los artículos moldeados, tales como los 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 a partir de ellos, por ejemplo, en los procesos de teñido 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. La matización implicada por los vacuolos es incontrolable y depende evidentemente en gran escala de las condiciones externas, es decir, de la temperatura y del tiempo durante el cual está en contacto con el agua, de manera que los objetos fabricados a partir de los hilos, fibras ó películas muestran un aspecto heterogéneo.

Se ha descubierto ahora que en las películas, hilos ó fibras de copolímeros de acrilonitrilo, que contienen un 35 a un 60 % en peso de cloruro de vinilideno y/ó cloruro de vinilo y/ó bromuro de vinilo, se reduce considerablemente el desarrollo de vacuolos, ó también se puede evitar totalmente, si en las soluciones de hilado de los copolímeros de acrilonitrilo y disolventes orgánicos, 5 a 30 partes en peso del copolímero de un 35 a un 60 % en peso de cloruro de vinilideno y/ó cloruro de vinilo y/ó bromuro de vinilo y acrilonitrilo se sustituye por un homopolímero de N-vinilpirrolidona.



- El objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de hilos, fibras y películas con estabilidad de brillo mejorada a partir de copolímeros del acrilonitrilo y cloruro de vinilideno y/ó cloruro de vinilo y/ó bromuro de vinilo, los cuales se componen de 95 a 70 partes en peso de un copolímero del acrilonitrilo con un 35 a 60 % en peso de cloruro de vinilideno y/ó cloruro de vinilo y/ó bromuro de vinilo, 5 a 30 partes en peso de un homopolímero de la N-vinil-pirrolidona.
- 5.
10. Con los copolímeros del acrilonitrilo con un 35 a 60% en peso de cloruro de vinilideno demuestran ser excelentemente compatibles los homopolímeros de la N-vinilpirrolidona y con respecto a la fuerte formación de vacuolos como excelentemente eficaces. Se obtiene por lo tanto para los copolímeros de acrilonitrilo con un 35 a 60 % en peso de cloruro de vinilideno y/ó cloruro de vinilo y/ó bromuro de vinilo una medida sencilla y excelentemente eficaz para eliminar las perturbaciones en la imagen de la mercancía implicados por los vacuolos en los productos obtenidos de películas, hilos ó fibras.
- 15.
- 20.
- Para asegurar una suficiente entintabilidad se agregan convenientemente, en la preparación del copolímero de acrilonitrilo y un 35 a un 60 % en peso de cloruro de vinilideno y/ó cloruro de vinilo y/ó bromuro de vinilo, en forma en sí conocida, aproximadamente un 0,2 a un 4 % de aquellos monómeros polimerizables que lleven grupos funcionales ácidos ó básicos, tales como ácido estirenosulfónico, ácido metalilsulfónico, (met-)acriloil-(dimetil)taurina, metacriloilaminobencenobencenodisulfonimida, vinilpiridina, etc. Como disolventes orgánicos adecuados, que se pueden emplear para la obtención
- 25.
- 30.



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, hexametilfosforotriamida; adicionalmente entran también en consideración, como disolventes, por ejemplo, acetona, ciclohexanona y tetrahidrofurano.

- 5.
- El peso molecular de los homopolímeros de la N-vinilpirrolidona adicionados según la presente invención se encuentran en la zona de valores K entre 20 y 90. Preferentemente actúan las polivinil-N-vinilpirrolidona con valores K (según H. Fikentscher, Cellulosechemie 13 (1932), pág. 58) entre 20 y 40. Es sorprendente que también los homopolímeros con valor K bajo se retiren de los hilos, fibras y películas del copolímero del acrilonitrilo con un 35 a un 60 % en peso de cloruro de vinilideno y/o cloruro de vinilo y/o bromuro de vinilo en reducido volumen al ser tratados con agua caliente ó vapor de agua. El contenido en poli-N-vinilpirrolidona se puede determinar fácilmente espectroscópicamente por la proporción de las intensidades de las bandas a 1665 cm^{-1} y la determinada a 2240 cm^{-1} si se empleó un disolvente orgánico no absorbente en este lugar ó su contenido se recogió en una determinación independiente.
- 10.
- 15.
- 20.

- 25.
- Para la obtención de hilos se hilan las soluciones de las mezclas de 95 a 70 partes en peso del copolímero del acrilonitrilo con un 35 a un 60 % en peso de cloruro de vinilideno y/o cloruro de vinilo y/o bromuro de vinilo y 5 a 30 partes en peso de un homopolímero de la N-vinilpirrolidona, en forma conocida, en seco ó en húmedo, los hilos obtenidos se estiran, se fijan contra encojimiento y en caso dado se rizan
- 30.



- y cortan. Se logra una estabilización especialmente buena contra un ulterior desarrollo de vacuolos si los hilos obtenidos se lavan, para retirar lo más posible el disolvente empleado, por lo general por debajo de un contenido de un 1 % y a continuación se someten en estado húmedo ó seco a un tratamiento térmico superior a 100°C e inferior a 180°C. Su duración depende de la temperatura empleada; con una temperatura de 180°C esta no debiera sobrepasar algunos segundos, con 100°C puede durar, por ejemplo, dos horas.
- 5.
10. 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 y/ó cloruro de vinilo y/ó bromuro de vinilo. Bién es sabido que los hilos, fibras ó películas de copolímeros del acrilonitrilo con un 35 a un 60 % en peso de cloruro de vinilideno y/ó cloruro de vinilo se pueden liberar los vacuolos sin el aditivo de la presente invención, por ejemplo, calentando los tejidos teñidos obtenidos a partir de ellos brevemente a, por ejemplo, 130 a 140 °C; pero sin la adición a 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.
- 15.
- 20.
- 25.
- 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 hacerla reducir como hubiese sido de esperar según las reglas de mezcla.

Ejemplo 1

5. Se polimerizan en 100 partes en volumen de terc.butanol 17 partes en peso de N-vinilpirrolidona recién destilada con ayuda de 0,5 partes en peso azodiisobutironitrilo a 80°C. Mediante precipitación con éter de petróleo se obtiene, después de 16 horas, con un rendimiento de 94 %, un polímero con un valor K según H. Fikentscher, Cellulosechemie 13 (1932) pág. 58, medido en dimetilformamida a 25° en solución al 0,5 %, de 23,8.

10. Se preparan a partir de un copolímero de 59 partes en peso de acrilonitrilo y 40 partes en peso de cloruro de vinilideno y 0,3 partes en peso de ácido metalilsulfónico con y sin adición de 2,4,7,5 y 10 % en peso (referido al polímero total) de la poli-N-vinilpirrolidona obtenida soluciones al 10 % en dimetilformamida. De éstas se estiran películas y se secan a 50°C.

15. En ellas se comprueba la estabilidad contra la formación de vacuolos de la manera siguiente:

20. Las películas se estiran a 4 veces su dimensión en agua hirviendo, se hierven durante 1 hora en agua, se secan durante 1 hora a 50°C, se temperizan durante 20 minutos a 140°C, se hierven durante 1 hora en agua y se secan durante 30 minutos a 50°C. Las matizaciones se enjuician como sigue: (vease tabla 1).

25. Mediante una adición de un 2 % de poli-N-vinilpirrolidona K = 23,8 ya se logra un claro efecto que se mejora en forma correspondiente según aumenta la dosificación.

Ejemplo 2

30. Se polimerizan en 100 partes en volumen de terc.butanol 17 partes en peso N-vinilpirrolidona recién destilada con ayu-



da de 0,05 partes en peso de azodiisobutironitrilo a 80°. Después de 16 horas se obtiene por precipitado con éter de petróleo en un rendimiento del 97 % un producto con un valor K de 27,0.

5. A partir de un copolímero de 59 partes en peso de acrilnitrilo, 40 partes en peso de cloruro de vinilideno y 1 parte en peso de metacriloilaminobenceno-benceno-disulfonimida se prepara, con y sin adición de un 2,4,7,5 y un 10 % en peso (referido al polímero total) de la poli-N-vinilpirrolidona obtenida, soluciones al 10 % en dimetilformamida. De ellas se estiran películas, se secan a 50° y se comprueba su estabilidad contra la formación de vacuolos como se ha indicado en el ejemplo 1. La matización se enjuicia como sigue (vease tabla 2).

15. Con una adición de un 2 % de poli-N-vinilpirrolidona K = 27 ya se presenta un claro efecto que se refuerza en forma correspondiente mediante una mayor dosificación.

20. Si en forma correspondiente se efectúa una adición de, por ejemplo, poli-2-vinil-piridina ó de ácido poliacrílico, las tiras se mantienen bajo una adición de un 10 % en el ensayo anterior tan intensamente blanco mate como sin la adición.

Ejemplo 3

25. Se polimerizan en 33 partes en volumen de terc.butanol 17 partes en peso de N-vinilpirrolidona recién destilada con ayuda de 0,01 partes en peso de azodiisobutirodinitrilo a 80°. Después de 16 horas se obtiene por precipitación con éter de petróleo con un rendimiento de 96,5 % un producto con un valor K de 53,8.

30. Se preparan a partir de un copolímero de 59 partes en

403495

- 8 -



5. peso de acrilnitrilo, 40 partes en peso de cloruro de vinilideno y 1 parte en peso de metacrilolaminobenceno-bencenodisulfimida, sin y con adición de un 2,4,7,5 y 10 % en peso (referido al polímero total) de la poli-N-vinilpirrolidona obtenida, soluciones al 10 % en dimetilformamida. De ésta se estiran películas, se secan a 50° y se comprueba su estabilidad contra la formación de vacuolos como se ha indicado en el ejemplo 1. La matización se enjuicia como sigue (vease tabla 3). Con una adición de un 4 % de poli-N-vinilpirrolidona K = 53,8
10. se presenta una clara estabilización contra la formación de vacuolos que es impecable al aumentar la dosificación a 7,5 y un 10 %.

Ejemplo 4

15. Se preparan a partir de un copolímero de 59 partes en peso de acrilnitrilo, 40 partes en peso de cloruro de vinilideno y 1 parte en peso de metacrilolaminobenceno-benceno-disulfimida, con y sin adición de un 7,5, 10, 12,5 y 20 % en peso (referido al polímero total) de homopolímero de la N-vinilpirrolidona valor K 90 soluciones al 10 % en dimetilformamida.
20. De éstas se estiran películas, se secan a 50° y se comprueba su estabilidad contra la formación de vacuolos como se ha indicado en el ejemplo 1. La matización se enjuicia como sigue (vease tabla 4).

Ejemplo 5

25. Se preparan a partir de un copolímero de 59 partes en peso de acrilnitrilo, 40 partes en peso de cloruro de vinilideno y 1 parte en peso de metacrilolil-aminobenceno-benceno-disulfimid(A) y un homopolímero de la N-vinilpirrolidona valor K 90 (B), en las siguientes proporciones de mezcla



- 1) 100 partes en peso de A + 0 partes en peso de B
 - 2) 90 partes en peso de A + 10 partes en peso de B
 - 3) 85 partes en peso de A + 15 partes en peso de B
 - 4) 80 partes en peso de A + 20 partes en peso de B
 5. 5) 75 partes en peso de A + 25 partes en peso de B
 - 6) 70 partes en peso de A + 30 partes en peso de B
- en cada caso soluciones al 25 % en dimetilformamida. A través de una tobera de hilado con 90 orificios se hilan, en un baño de precipitación de una solución acuosa al 40 % de dimetilformamida a temperatura ambiente y se estiran en un baño de agua hirviendo a un múltiplo de su longitud inicial. Tiras de ensayo de los haces de hilos obtenidos se colocan sobre un bastidor, se hierven durante 30 minutos con agua hirviendo y se secan durante 1 hora a 50°C en el armario secador. Se exponen por segunda vez los haces de hilos tratados en igual forma adicionalmente a un tratamiento térmico de 20 minutos a 140°C; a continuación se vuelve a hervir nuevamente durante 30 minutos en agua hirviendo y se secan durante 1 hora a 50°C en el armario secador.
- 10.
 - 15.
 20. Se comprueba 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 puedan apreciar los contornos exteriores de los hilos y se aprecien los vacuolos existentes en los hilos. Para el enjuiciamiento se debe de esperar aproximadamente 1 hora, convenientemente mejor hasta el día siguiente, hasta que los vacuolos abiertos bastos, impliendos por el proceso de hilado en húmedo, se hayan llenado con la mezcla de disolvente y se hayan vuelto invisibles. Se enjuicia según una escala arbitraria en
 - 25.
 - 30.

403495

- 10 -



la que 0 significa que no se aprecian vacuolos, 10 significa un fuerte enturbiamiento por numerosos vacuolos.

	Hervido durante 30' y secado	Tratado térmicamente además 20' a 140°, hervido durante 30' y secado.
1) sin aditivo poli-N-vinilpirrolidona	10	9
2) con un 10 % "	4	3
3) con un 15 % "	2	1
4) con un 20 % "	1	0
5) con un 25 % "	1	0
6) con un 30 % "	0	0

5. Por los números indicados se aprecia que en los hilos hilados en húmedo mediante la adición de poli-N-vinilpirrolidona del valor K 90 disminuyen considerablemente los vacuolos y que con un tratamiento adicional térmico a 110° desaparecen totalmente.

Ejemplo 6

10. Se preparan a partir de un copolímero de 61 partes en peso de acrilonitrilo, 37 partes en peso de cloruro de vinilideno y 2 partes en peso de metacrilaminobencenobencenodisulfimida (A) y un homopolímero del N-vinilpirrolidona valor K 90 (B) en las siguientes proporciones de mezcla

- 15.
- 1) 100 partes en peso de A + 0 partes en peso de B
 - 2) 92,8 partes en peso de A + 7,2 partes en peso de B
 - 3) 90,0 partes en peso de A + 10,0 partes en peso de B
 - 4) 85,0 partes en peso de A + 15,0 partes en peso de B
 - 5) 80,0 partes en peso de A + 20,0 partes en peso de B

20. en cada caso soluciones al 30 % en dimetilformamida. Esta se hila a través de una tobera de hilado con 120 orificios en



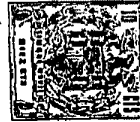
- forma en sí conocida en una cuba de hilado, calentada, a hilos con un título de hilado de 9,8 dtex. Los hilos obtenidos se estiran en agua hirviendo en una proporción 1:3,6, se lavan, se preparan, se secan a 140°C, se rizan, se cortan y se fijan en vapor a 110°. Las fibras de mechón obtenidas con un título de 3,5 dtex son brillantes, muestran un aspecto unitario y tienen un tacto agradable. Muestras de estas fibras se hierven durante 30 minutos en un baño de agua, se secan durante 1 hora en el armario secador a 50°C y se enjuician según el método indicado en el ejemplo 5 mediante inmersión en una mezcla de 30 partes en peso de clorobenceno y 70 partes en peso de o-nitrotolueno. La nota mediante las cifras 0-10 se efectúa como en el ejemplo 5.

		Nota	Aspecto	
15.	1) sin aditivo	10	blanco mate	
	2) con un 7,2 %	Polivinil- pirrolidona	branco con superficie brillante branco con mayor brillo en la superficie	
	3) con un 10 %			8
	4) con un 15 %			4
	5) con un 20 %			0
20.		0	brillante	

Los resultados mencionados demuestran que las fibras son estables a los vacuolos a partir de un 15 % de polivinilpirrolidona.

- La comprobación de la resistencia a la inflamación en el vellón de fibras según DIN 53 906 y la Norma suiza modificada 98 896, que en cada caso muestra un tiempo de encendido de 8 segundos, demuestra que mediante la polivinilpirrolidona incorporada no se presenta ninguna caída de la difícil inflamabilidad si bien los aditivos correspondientes a su cantidad producirían una disminución del contenido en cloro de la fibra.

403495



Muestra	Tiempo de combustión según DIN 53906, incluyendo 8 segundos de tiempo de encendido.	Trayecto quemado cm	Tiempo de combustión según SNV 98896 incluyendo 8 segundos de tiempo de encendido	Trayecto quemado cm		
1) sin aditivo	9/9/9	10/11/11	12/10/13	4/4/4		
2) con un 7,2 %	Polivinilpirrolidona	no comprobado	9/9/9	11/10/9	8/10/10	3/3/3
3) con un 10 %			9/9/9	11/11/11	13/13/15	4/4/5
4) con un 15 %			11/9/9	13/10/12	14/12/13	5/5/4
5) con un 20 %						

el trayecto de combustión máximo de los dos ensayos de norma ascienden a 15 cm.

T A B L A 1

	Película hervida una hora		Tratada térmicamente a 140°C	Hervida durante 1 hora y secada durante ½ hora
	húmeda	seca		
sin aditivo	turbia	muy turbia	débilmente turbia	blanca
con un 2 %	débilmente turbia	débilmente turbia	clara	turbia
con un 4 %	casi clara	muy débilmente turbia	clara	débilmente turbia
con un 7,5 %	clara	casi clara	clara	clara
con un 10 %	clara	clara	clara	clara

T A B L A 2

sin aditivo	turbia	turbia	casi clara	blanca
con un 2 %	algo menos turbia	débilmente turbia	clara	débilmente turbia
con un 4 %	débilmente turbia	débilmente turbia	clara	casi clara
con un 7,5 %	casi clara	casi clara	clara	clara
con un 10 %	clara	clara	clara	clara



T A B L A 3

	Películas hervidas una hora		Tratada térmicamente a 140°	Hervida durante 1 hora y secada durante ½ hora
	húmeda	seca		
sin aditivo	turbia	muy turbia	clara	blanca
con un 2 %	turbia	turbia	clara	muy turbia
con un 4 %	débilmente turbia	débilmente turbia	clara	turbia
con un 7,5%	clara	casi clara	clara	clara
con un 10 %	clara	clara	clara	clara

Poli-N-vinilpirrolidona K = 53,8.

T A B L A 4

sin aditivo	turbia	muy turbia	clara	blanca
con un 7,5%	clara	clara	clara	clara
con un 10 %	clara	clara	clara	clara
con un 12,5%	clara	clara	clara	clara
con un 15 %	clara	clara	clara	clara
con un 20 %	clara	clara	clara	clara

Poli-N-vinilpirrolidona K = 90

Ejemplo 7

- Un polímero de acrilonitrilo compuesto de un 58 % de acrilonitrilo, un 27 % de cloruro de vinilideno, un 12 % de bromuro de vinilo y un 3 % de metacriloilaminobenceno-benceno-disulfimida se disuelven en dimetilformamida. El copolímero tiene un valor K de 93,5. De este copolímero se preparan sin y con adición de un 2,4, 7,5 y 10 % en peso de una poli-N-vinilpirrolidona (valor K 23,8) según el ejemplo 1 soluciones al 10 % en peso de dinaftilformamida. De estas soluciones se preparan películas y se tratan según el ejemplo 1. El enjuiciamiento de la matización se desprende de la tabla 5.

403495



T A B L A 5

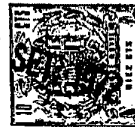
Poli-N-vinilpirrolidona Valor K = 23,8 en % en peso	Película hervida 1 hora		Tratada térmicamente a 140°C	Hervida durante 1 hora y secada durante ½ hora
	húmeda	seca		
0	turbia	mas turbia	débilmente turbia	blanca mate
2	débilmente turbia	débilmente turbia	clara	turbia
4	casi clara	débilmente turbia	clara	casi clara
7,5	clara	casi clara	clara	clara
10	clara	clara	clara	clara

La tabla muestra que ya una adición de un 4 % de poli-N-vinilpirrolidona muestra un claro efecto.

- N O T A -

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en
10. Alemania, con fecha 5 de junio de 1971, bajo el número P 21 28 004.6, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PRO
15. CEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PELICULAS, HILOS Y FIBRAS DE COPOLI-ACRILONITRILLO; caracterizándose por lo siguiente:

mce



- 1^a.- Procedimiento para la obtención de películas, hilos y fibras de copoli-acrilonitrilo, con cloruro de vinilideno y/ó cloruro de vinilo y/ó bromuro de vinilo con estabilidad al brillo mejorada, caracterizado porque 95 a 70 partes en peso de un copoli-acrilonitrilo con un 35 a un 60 % en peso de cloruro de vinilideno y/ó cloruro de vinilo y/ó bromuro de vinilo y en caso dado 0,2 a 4 % en peso de un monómero de vinilo afin a los colorantes, se mezcla con 5 a 30 partes en peso de un homopolímero de la N-vinilpirrolidona en un disolvente orgánico y la solución obtenida se moldea a películas, hilos ó fibras, las películas, hilos ó fibras obtenidas se liberan del disolvente y a continuación se secan.

- 2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las películas, hilos ó fibras obtenidas se liberan ampliamente del disolvente y a continuación se someten en estado seco ó húmedo a un tratamiento térmico por encima de 100°C y por debajo de 180°C.

- 3^a.- Procedimiento para la obtención de películas, hilos y fibras de copoli-acrilonitrilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 15 SET. 1972

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBU Y MODEY
P. R. Firmado: L. Gaito Fernández

mce