

406332

14 MAR 1978

P.- 51.984

Case No. F-1945 D

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.: D01F

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de JAPAN EXLAN COMPANY LIMITED

entidad japonesa

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

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA FIBRA SIN
TETICA ACRILICA RETARDADORA DE LA LLAMA"

(Clase Internacional D01f)

406332



2

La presente invención se refiere a fibras sintéticas acrílicas retardadoras de la llama con propiedades químicas y físicas mejoradas, y también a un método para la producción de tales fibras sintéticas acrílicas. Más particularmente, en la producción de fibras sintéticas acrílicas retardadoras de la llama que contienen un fosfato alifático halogenado líquido, la presente invención se refiere a un método para mejorar las diversas propiedades de las fibras tales como el tacto, el brillo, la propiedad anti-fibrilación, el endurecimiento por el calor, la elasticidad, etc., y para aumentar la propiedad retardadora de la llama de las fibras en un grado adicional, así como para evitar las fluctuaciones en la susceptibilidad de tinción, caracterizado por el hecho de que se introduce en las fibras una mezcla fluida que tiene una viscosidad de al menos 6000 centipoises a 25°C obtenida por disolución en el fosfato alifático halogenado de un compuesto orgánico sólido que es soluble en el fosfato alifático halogenado y que contiene halógeno y/o fósforo.

Es bien sabido que las fibras sintéticas acrílicas se pueden convertir en fibras retardadoras de la llama por introducción de un fosfato alifático halogenado en las fibras. Cuando se introduce en las fibras una cantidad adecuada de un fosfato alifático halogenado, las fibras re-

26.10.72

- 2 -

POOR
QUALITY

406332



sultantes muestran ciertamente no sólo una propiedad deseable de retardación de la llama sino también un tacto satisfactorio, un brillo igualmente satisfactorio y otras buenas propiedades. No obstante, si el fosfato alifático halogenado a introducir en las fibras se aumenta en tal cantidad que las fibras se hagan más retardadoras de la llama, la propiedad de retardación de la llama se mejora adicionalmente, pero irá en perjuicio de otras cualidades y propiedades de las fibras al aumentar la cantidad del aditivo retardador de la llama. Por consiguiente, las diversas desventajas provenientes del fosfato alifático halogenado introducido en las fibras, tales como la fibrilación ocasionada en las etapas de formación de las fibras que contenían el fosfato alifático halogenado, la falta de elasticidad de los productos durante su utilización, el cambio de sensación al tacto con el transcurso del tiempo, etc., eran inevitables cuando se introducía una gran cantidad del fosfato alifático halogenado.

El fenómeno arriba mencionado se puede explicar más concretamente a partir del hecho siguiente: así, introduciendo el fosfato alifático halogenado arriba mencionado en las fibras, es posible obtener fibras sintéticas acrílicas para utilización como cabello artificial que poseen un tacto excelente y un brillo semejante al cabello humano, así como una propiedad retardadora de la

406332



llama. Sin embargo, cuando las fibras se cosen a máquina en la etapa de preparación de productos para cabelleras o cuando se peinan o se cepillan los productos durante su empleo, se producirá un cabello fibrilado, ramificado o deteriorado indeseable, o bien, cuando se lavan los productos, tenderán a desvanecerse los rizos y ondulaciones del cabello artificial. Por consiguiente, en tales productos existe un problema de deterioro del tacto y brillo excelentes de las fibras semejantes al cabello humano con el transcurso del tiempo durante su utilización. Constituye también un problema el hecho de que los productos no tienen una larga duración útil, debido a la falta de elasticidad de los rizos y ondulaciones o a la pérdida de elasticidad con el transcurso del tiempo.

Con el fin de evitar las desventajas del deterioro de las cualidades y propiedades de las fibras resultantes de la introducción de una gran cantidad del aditivo retardador de la llama arriba mencionado en las fibras, se han hecho intentos para reducir la cantidad del fosfato alifático halogenado a añadir a las fibras utilizando, junto con el fosfato alifático halogenado, un aditivo sólido retardador de la llama tal como óxido de antimonio que es totalmente incompatible con el fosfato alifático halogenado. No obstante, un aditivo retardador de la llama tal como óxido de antimonio, que no produce in-

406332

-2 NOV 1972

teracción alguna con el polímero de acrilonitrilo contenido en las fibras, presenta la desventaja de ser más propenso a causar el problema de la fibrilación que en el caso de que se añada únicamente el fosfato alifático halogenado.

10 Se ha encontrado ahora que la viscosidad del aditivo retardador de la llama a introducir en las fibras influye notablemente en las propiedades de los productos, y se ha encontrado además que, cuando se introduce una
15 mezcla fluida preparada de tal manera que tenga una viscosidad mayor de 6000 centipoises por disolución de un compuesto orgánico particular que contiene halógeno y/o fósforo en el fosfato alifático halogenado en fibras sintéticas acrílicas, las propiedades de la fibra se mejoran
15 notablemente, y la propiedad retardadora de la llama se exalta sinérgicamente.

El objeto principal de la presente invención consiste en mejorar las propiedades de las fibras sintéticas acrílicas retardadoras de la llama.

20 Un objeto de la presente invención consiste en obtener fibras sintéticas acrílicas que están mejoradas no solamente en las propiedades que incluyen sensación al tacto, brillo, anti-fibrilación, endurecimiento por el calor, elasticidad, etc., sino que están también protegidas eficazmente contra las fluctuaciones en la sus-
25

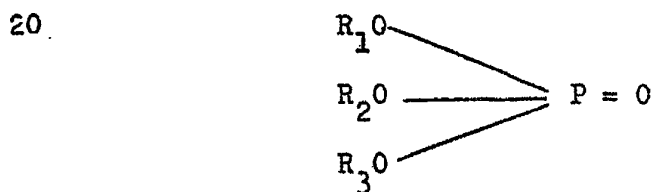


ceptibilidad de tinción, y que además se han hecho muy re-
tardadores de la llama.

Otro objeto de la presente invención consiste en
mejorar las diversas propiedades de las fibras sintéticas
acrílicas y aumentar la propiedad de retardación de la
llama en un grado adicional, así como prevenir las fluc-
tuaciones de la susceptibilidad de tinción por incorpora-
ción de una mezcla fluida que tiene una viscosidad de al
menos 6000 centipoises, obtenida por disolución en el fos-
fato alifático halogenado líquido de un compuesto orgáni-
co sólido particular que contiene halógeno y/o fósforo,
en las fibras.

Otros objetos de la presente invención resulta-
rán evidentes a partir de la descripción que sigue.

En la preparación de fibras sintéticas acríli-
cas retardadoras de la llama que contienen un fosfato ali-
fático halogenado líquido representado por la fórmula ge-
neral:



25 en la cual cada uno de R_1 , R_2 y R_3 representa un radical

406332

-2



hidrocarburo alifático halogenado que tiene no más de 8 átomos de carbono, se pueden conseguir los objetos de la presente invención arriba mencionados por incorporación en las fibras de una mezcla fluida que tiene una viscosidad de al menos 6000 centipoises a 25°C, obtenida por disolución en el fosfato alifático halogenado de un compuesto orgánico sólido que contiene halógeno y/o fósforo, que es soluble en el fosfato alifático halogenado.

10 Las fibras sintéticas acrílicas retardadoras de la llama así obtenidas son excelentes no sólo por lo que se refiere a la propiedad de retardación de la llama, sino también en otras propiedades que incluyen la sen
sación al tacto, el brillo, la anti-fibrilación, el endu
15 recimiento por el calor, la elasticidad, etc. Así, por ejemplo, se pueden preparar a partir de las fibras obtenidas de este modo productos de cabello artificial que tienen un tacto excelente y un brillo semejante al cabe
llo humano y que son asimismo excelentes en lo que res
20 pecta a la propiedad de retardación de la llama. De acuerdo con ello, los productos de cabello artificial en los que se utilizan las fibras retardadoras de la llama de esta invención están completamente exentos de defectos tales como la producción de fibrilaciones, ramificacio-
25 nes o deterioros en el cabello a consecuencia del peina-

406332



do o del cepillado, así como de la tendencia a la desaparición de los rizos y ondulaciones por el lavado; es decir que están exentos de toda alteración en sus excelentes tacto y brillo semejantes al cabello humano con el transcurso del tiempo durante su utilización.

10 Debe tenerse presente que las fibras sintéticas acrílicas de acuerdo con la presente invención muestran una propiedad de retardación de la llama mucho más acusada que la de las fibras sintéticas acrílicas convencionales que contienen solamente un fosfato alifático halogenado cuando la cantidad del aditivo retardador de la llama incorporado en las fibras es la misma.

15 Debe observarse también que las fibras sintéticas acrílicas obtenidas de acuerdo con la presente invención no presentan fluctuación alguna en su susceptibilidad de tinción, en contraste con las fibras sintéticas acrílicas convencionales que contienen solamente un fosfato alifático halógeno.

20 Adicionalmente, las fibras sintéticas acrílicas retardadoras de la llama obtenidas de acuerdo con la presente invención, cuando se utilizan para la preparación de cabello artificial, pueden proporcionar un brillo mejor semejante al del cabello humano, utilizando un compuesto que tenga un índice de refracción a 25°C comprendido entre 1,44 y 1,60, como el fosfato alifático ha

25

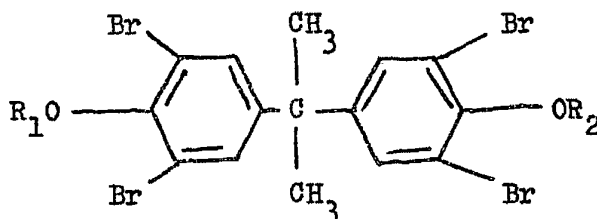
406332



logenado arriba mencionado.

Los fosfatos alifáticos halogenados a utilizar en esta invención y representados por la fórmula general arriba indicada incluyen compuestos líquidos tales como fosfato de tris(β -cloroctilo), fosfato de tris(β -bromoetilo), fosfato de tris(3-cloropropilo), fosfato de tris(3-bromopropilo), fosfato de tris(2-cloropropilo), fosfato de tris(2-bromopropilo), fosfato de tris(2,3-dicloropropilo), fosfato de tris(2,3-dibromopropilo, fosfato de tris(1-bromo-3-cloroisopropilo), fosfato de tris(2,3-diclorobutilo), fosfato de tris(2,3-dibromobutilo), fosfato de bis(2,3-dicloropropil)-2,3-dibromopropilo, fosfato de bis(2,3-dibromopropil)-2,3-dicloropropilo, etc.

Los compuestos orgánicos sólidos que contienen halógeno y/o fósforo y que son solubles en el fosfato alifático halogenado arriba mencionado, son aquellos que son sólidos a la temperatura normal o ambiente. Son ejemplos de los mismos parafinas halogenadas tales como parafinas cloradas, parafinas bromadas; fosfatos halogenados de aralcoholo o arilo (preferiblemente, que no tengan más de 20 átomos de carbono) tales como fosfato de tris(bromocresilo), fosfato de tris(dibromofenilo), etc.; tetrabromobisfenol-A o sus derivados eterificados representados por la fórmula general siguiente:



en la cual cada uno de R_1 y R_2 es un grupo alcohol, cicloal
 cohilo, aralcoholo o arilo que no está sustituido o que está
 10 sustituido con uno o varios átomos de halógeno, y que tiene
 de 2 a 20 átomos de carbono, tal como éter bis(bencílico) de
 tetrabromo-bisfenol-A, éter bis(clorobromopropílico) de te
 trabromobisfenol-A, etc.; precondensados de tetrabro-
 mobisfenol-A con compuestos polihalogenados o diepóxidos,
 15 etc.; éteres difenílicos halogenados tales como éter di-
 fenílico clorado, éter difenílico bromado, etc.; fenoles
 halogenados o sus alcohol-ésteres halogenados (preferible
 mente aquéllos en los que el grupo alcohol no tiene más
 de 10 átomos de carbono), etc. Además de éstos, se pue-
 20 den utilizar cualesquiera otros compuestos orgánicos só-
 lidos que contengan halógeno y/o fósforo y que sean so-
 lubles en el fosfato alifático halogenado.

Un tal fosfato alifático halogenado y un com-
 puesto orgánico que contenga halógeno y/o fósforo se pue-
 25 den mezclar en diversas combinaciones y pueden disolver-

406332



-2 NOV. 1972

se para formar una mezcla fluida homogénea que tenga una viscosidad de 6000 centipoises como mínimo. Puede utilizarse cualquier proporción de mezcla (en peso) de tal fosfato alifático halogenado y tal compuesto orgánico que contenga halógeno y/o fósforo, con tal que esta proporción dé una mezcla fluida que satisfaga la viscosidad anteriormente indicada. Sin embargo, en general, es deseable emplear una proporción comprendida dentro del margen que va desde 9,5:0,5 hasta 0,5:9,5, preferiblemente desde 9:1 hasta 3:7.

Por el término "mezcla fluida", tal como se utiliza en esta memoria, debe entenderse una composición homogénea que es fluida a la temperatura ambiente o durante la operación de incorporación de la mezcla a las fibras. Asimismo, es una condición esencial el hecho de que la viscosidad de la mezcla fluida debe ser como mínimo de 6000 centipoises a 25°C. Cuando se utiliza una mezcla fluida de menor viscosidad que la indicada, es difícil alcanzar plenamente los objetos de la presente invención. El límite superior de la viscosidad de la mezcla fluida de acuerdo con la presente invención, puede variar dependiendo de la combinación particular del fosfato alifático halogenado y del compuesto orgánico que contiene halógeno y/o fósforo a utilizar o dependiendo del grado deseado de efecto de modificación de las fibras. Puede utilizarse inclu



so una composición que sea sólida a la temperatura ambiente, pero que sea fluida al incorporarla a las fibras. No obstante, es generalmente deseable para la operación una viscosidad menor de 300.000 centipoises.

10 Cuando se introduce una tal mezcla fluida en las fibras en una cantidad no menor del 3% en peso referida a las fibras, es posible obtener fibras sintéticas acrílicas que posean una excelente propiedad de retarda-
ción de la llama y propiedades mejoradas en diversos otros aspectos. En general, es deseable que el límite superior de la cantidad de la mezcla fluida que se introduzca en las fibras no sea mayor de 40% en consideración a las res-
tantes propiedades de la fibra.

15 El procedimiento más ventajoso para la introducción de tal mezcla fluida de fosfato alifático halogenado y compuesto orgánico que contenga halógeno y/o fósforo en las fibras sintéticas acrílicas, consiste en incor-
porar una mezcla fluida que tenga una viscosidad comprendida dentro del margen especificado arriba menciona-
do en la solución de hilado para la producción de las fi-
bras. Después de ello, la solución de hilado que contiene dicha mezcla fluida se convierte en filamentos por un mé-
todo de hilado en húmedo o de hilado en seco generalmen-
te bien conocido. Los filamentos hilados se pueden tra-
25 tar ulteriormente de una manera conocida. Así, los fila-

406332



mentos pueden lavarse con agua, estirarse, secarse y tra-
tarse en caliente. Otro procedimiento para producir la
incorporación de la mezcla fluida arriba mencionada en las
fibras consiste en tratar los filamentos de gel (obteni-
dos por hilado en seco o en húmedo de una solución de po-
límero acrílico a través de orificios de hilera en con-
diciones de hilado generales) en un baño de tratamiento
que contiene una mezcla fluida de viscosidad comprendida
dentro del margen especificado anteriormente mencionado,
10 y llevar a cabo después las etapas de tratamiento poste-
rior usuales. Así, puede haber diversos procedimientos
para llevar a cabo la incorporación del fosfato alifáti-
co halogenado y del compuesto orgánico que contiene haló-
geno y/o fósforo arriba mencionados en las fibras de acuer-
15 do con la presente invención. Por cualquiera de estos pro-
cedimientos, se pueden alcanzar de modo satisfactorio los
objetos de la presente invención siempre que se pueda
incorporar una cantidad especificada de la mez-
cla fluida de la presente invención a las fibras sintéti-
cas acrílicas.
20

Son bien conocidos en la técnica diversos ti-
pos de solución de hilado que contienen un polímero de
acrilonitrilo disuelto en un disolvente adecuado, los
cuales pueden utilizarse en la producción de las fibras
25 sintéticas acrílicas de la presente invención.

406332

-2



Ejemplos representativos de tales polímeros y disolventes se describen en la memoria descriptiva de la Patente de los EE.UU. Núm. 2.948.581, concedida a Cumming en fecha 9 de Agosto de 1960, y en otras Patentes de los EE.UU. citadas en aquélla.

Los compuestos representativos que se pueden co polimerizar con acrilonitrilo para producir polímeros de acrilonitrilo útiles para la práctica de la presente in- vención son aquéllos que contienen un radical $\text{CH}_2=\text{C}\langle$. En los compuestos incluyen, por ejemplo, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos saturados tales como ace- tato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, etc.; haluros de vinilo y haluros de vinilideno tales como cloruro de vinilo, bromuro de vinilo, fluoruro de vinilo, cloruro de vinilideno, bromuro de vinilideno, fluoruro de vinilideno; alcoholes de tipo alílico, tales como alcohol alílico, alcohol metalílico, alcohol etalílico, etc.; és- teres de alcohol alílico, de alcohol metalílico, y de o- tros alcoholes insaturados con ácidos monobásicos tales co- mo acetato, laurato, cianuro, de alilo o de metalilo, etc.; ácido acrílico, ácidos alcaacrílicos (tales como ácido metacrí- lico, ácido etacrílico, etc.), y ésteres y amidas de tales ácidos (tales como acrilatos y metacrilatos de metilo, e- tilo, propilo, y butilo; acrilamida, metacrilamida, N-me- til, -etil, -propil, -butil acrilamidas y metacrilamidas);

406332



metacrilonitrilo, etacrilonitrilo, y otros acrilonitrilos
sustituídos con grupos hidrocarbonados; ácidos sulfónicos
insaturados que tengan un radical $\text{CH}_2=\text{C}$ y sus sales,
tales como ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico,
ácido estirenosulfónico, y sus sales de sodio y de pota-
sio; hidrocarburos alifáticos insaturados que tengan un
radical $\text{CH}_2=\text{C}$ tales como isobutileno; y muchos otros com-
puestos vinílicos, acrílicos y de otros tipos que tengan
un radical $\text{CH}_2=\text{C}$ que se polimericen con acrilonitrilo
10 para producir copolímeros termoplásticos. Los alcohol-és-
teres de ácidos policarboxílicos α, β -insaturados tales
como los ésteres dimetílico, -etílico, -propílico, y -bu-
tílico del ácido maleico, del ácido fumárico y del ácido
citraconico, se copolimerizan también con el acrilonitri-
15 lo para formar copolímeros.

Usualmente, el peso molecular (peso molecular
medio) del homopolímero o copolímero de acrilonitrilo pa-
ra la obtención de productos conformados de poli(acrilo-
nitrilo) está comprendido dentro del margen que va desde
20 25000 ó 30000 hasta 200000 ó 300000, o mayor, y el inter-
valo particularmente ventajoso es el comprendido entre
50000 y 100000. Estos pesos moleculares se calculan a
partir de la viscosidad del polímero en dimetilformami-
da calculada por la ecuación de Staudinger (véase la me-
25 moria descriptiva de la Patente de los EE.UU. Núm.



2.404.713, de fecha 23 de junio de 1946).

Preferiblemente, el polímero acrílico a utilizar en esta invención es un homopolímero o copolímero de acrilonitrilo que contiene 30% o menos de al menos uno de los monómeros monoetilénicamente insaturados arriba mencionados y al menos 70% de acrilonitrilo, pero se pueden utilizar también para la práctica de la presente invención polímeros que contengan una cantidad menor de acrilonitrilo.

10 Los disolventes representativos que son útiles para disolver el polímero de acrilonitrilo con el fin de preparar la solución de hilado incluyen disolventes orgánicos tales como dimetilformamida dimetilacetamida, carbonato de etileno, y sulfóxido de dimetilo, y disolventes
15 inorgánicos tales como soluciones acuosas concentradas de sales inorgánicas, por ejemplo tiocianato de sodio, cloruro de zinc, etc.

Los métodos de hilado utilizados para la obtención de las fibras de la presente invención pueden ser
20 los procedimientos de hilado en húmedo o en seco generalmente conocidos, que se describen en las Publicaciones de las Patentes Japonesas Núms. 3645/50, 4821/53, 9516/57, 878/63 y 2589/61, y en las Patentes de los EE.UU. Núms. 2.404.725 a 2.404.728.

25 Los ejemplos que siguen se dan para una mejor

406332

-2



explicación de la presente invención, y no tienen por objeto limitar el alcance de la invención. Todos los porcentajes y partes indicados en los ejemplos están expresados en peso, a no ser que se indique otra cosa.

Ejemplo 1

Se preparó una mezcla fluida que tenía una viscosidad de 230.000 centipoises a 25°C, constituida por 70 partes de fosfato de tris(1-bromo-3-cloroisopropilo) con una viscosidad de aproximadamente 3000 centipoises a 25°C y 30 partes de parafina clorada que contenía 70% de cloro. Se añadió luego la mezcla fluida a una solución de hilado compuesta de 11 partes de un copolímero constituido por 88% de acrilonitrilo y 12% de acetato de vinilo y 89 partes de una solución acuosa al 44% de tiocianato de sodio, siendo la proporción de la mezcla fluida 40% basada en el peso del polímero. Después de ello, se dispersó a fondo la mezcla fluida en la solución de hilado por medio de un mezclador de alta cizalla (Tipo Homomixer SL, fabricado por Tokushu Kika Co., Japón). La solución de hilado así obtenida se extruyó luego a través de una hilera que tenía ocho orificios de 0,2 mm de diámetro cada uno, introduciéndola en una solución acuosa al 12% de tiocianato de sodio a -2°C. Los filamentos formados se estiraron hasta 10 veces su longitud original en agua caliente, se lavaron con agua y se relajaron luego con va-

406332



por de agua a 110°C para obtener fibras sintéticas acrílicas de 50 deniers por filamento.

Las fibras sintéticas acrílicas así obtenidas se evaluaron en lo referente a su inflamabilidad, demostrando una capacidad de apagado por sí mismas extremadamente alta. Además, no se observó fibrilación alguna durante el tejido, el cortado y el cosido de las fibras para preparar productos de cabello artificial.

10 Como comparación, cuando se incorporó aislada-
mente fosfato de tris(1-bromo-3-cloroisopropilo) a las
fibras en lugar de la mezcla fluida arriba mencionada,
se observó que la resistencia a la llama de las fibras
así obtenidas era muy inferior a la de las fibras de acuer-
do con la presente invención. Además, en la etapa de cosi-
15 do para la obtención de productos de cabello artificial,
las fibras que permanecían en contacto con la máquina de
coser se volvieron blancas, lo que indicaba que se produ-
cía fibrilación.

Ejemplo 2

20 En la Tabla 1 se muestran varias propiedades de
diversas fibras sintéticas acrílicas obtenidas por el mé-
todo indicado en el Ejemplo 1, en el que se incorporaron
a las fibras diversas cantidades del aditivo convencional
de retardación de la llama fosfato de tris(1-bromo-3-clo-
25 roisopropilo) aisladamente, así como una mezcla fluida

406332



-2 NOV. 1972

homogénea que tenía una viscosidad de 24400 centipoises a 25°C, constituida por 70% de dicho fosfato y 30% de éter bis(2,3-dibromopropílico) de tetrabromobisfenol-A.

Como se deduce evidentemente de los resultados de la Tabla 1, se observa que, por el método de la presente invención, las fibras sintéticas acrílicas que contienen el fosfato alifático halogenado convencional se pueden mejorar notablemente en las propiedades de la fibra que incluyen la propiedad de retardación de la llama y la susceptibilidad de tinción.

10

En la Tabla arriba indicada, la inflamabilidad se determinó introduciendo 4 g de las fibras en un cesto de alambre metálico (de 6,5 cm de diámetro y 7,5 cm de altura), y poniendo en contacto la llama de un mechero con el fondo del cesto durante 7 segundos. Se midieron el tiempo de combustión y el peso perdido por combustión. La fibrilación se determinó como sigue. Un haz de 800 monofilamentos (de 40 cm de longitud) se sometió a 200 pasadas de cepillo, y se contó el número de monofilamentos fibrilados. La susceptibilidad de tinción se determinó como sigue. Se tiñeron las fibras en las condiciones siguientes:

15

20

Tinte catiónico:

Anaranjado Básico C.I.

21 (C.I. 48035) 2% refe

25

rido al peso de las fibras.

406332

-2



Retardador catiónico: 0,3% referido al peso de las fibras.

Acido acético: 1% referido al peso de las fibras.

Proporción de líquido: 1/100

Temperatura: Se aumentó desde 60°C a 100°C a un ritmo de 1°C/min, y se mantuvo a 100°C durante 45 min.

10 Después del teñido, se observó la presencia de falta de uniformidad en el teñido.

Tabla 1

Contenido de aditivo	Inflamabilidad		Fibrilación	Pegajosidad	Falta de uniformidad en los colores teñidos
	Tiempo de combustión en segundos	Peso por dído por combustión			
Introducción del fosfato alifático halogenado solamente	28%	17	33%	13	Observada
	26	52	77	-	Observada ligeramente
	23	59	81	-	Observada ligeramente
Introducción del mismo después de ser incorporado en la mezcla fluida de la presente invención	28	3	29	nula	nula
	26	3	23	-	nula
	23	2	24	-	nula

26.10.72

- 20 -

406332

-2 NOV 1972



Ejemplo 3

Se añadió fosfato de tris(1-bromo-3-cloroisopropilo), que es un aditivo retardador de la llama de fosfato alifático halogenado, a una solución de hilado acrílica compuesta por 11 partes de un copolímero constituido por 90% de acrilonitrilo y 10% de acrilato de metilo y 89 partes de solución acuosa al 44% de tiocianato de sodio, de tal modo que el aditivo retardador de la llama representaba un 20% basado en el peso del copolímero. Después de ello, se dispersó a fondo el aditivo retardador de la llama en la solución de hilado, por medio de un mezclador de alta cizalla. La solución de hilado así obtenida se extruyó luego, introduciéndola en una solución acuosa al 12% de tiocianato de sodio a -2°C, a través de una hilera que tenía 50 orificios de 0,2 mm de diámetro cada uno. Los filamentos formados se estiraron hasta 10 veces su longitud original en agua caliente, se lavaron con agua y se relajaron después a 115°C para obtener fibras sintéticas acrílicas de 3 deniers por filamento. Después de peinar 500 veces las fibras así obtenidas, se observó una fibrilación considerable.

Por otra parte, se preparó una mezcla fluida que tenía una viscosidad de 6800 centipoises a 25°C, constituida por 10 partes del aditivo retardador de la llama arriba mencionado y 30 partes de éter pentabromobifenílico.

406332



Se utilizó esta mezcla fluida en lugar del aditivo retardador de la llama arriba mencionado, y se obtuvieron del mismo modo fibras sintéticas acrílicas de 3 deniers por filamento. Después de peinar las fibras así obtenidas, no se observó fibrilación sustancial alguna incluso después de peinarlas 500 veces.

10 Se repitió el mismo procedimiento, excepto que se utilizó como fluido a añadir a la solución de hilado una mezcla fluida que tenía una viscosidad a 25°C de 36000 centipoises y que estaba constituida por 70% de fosfato de tris(1-bromo-3-cloro-isopropilo) y 30% de éter bis(β -
15 -bromoetilico) de tetrabromobisfenol-A. Las fibras resultantes eran excelentes en lo que respecta a la propiedad de retardación de la llama, a la sensación a la mano (tacto), al brillo e incluso a la susceptibilidad de tinción, comparadas con las fibras obtenidas por el uso de cada uno de los dos compuestos anteriormente indicados aisladamente.

Ejemplo 4

20 Se añadió una mezcla fluida que tenía una viscosidad a 25°C de 46000 centipoises y que estaba constituida por 70% de fosfato de bis(2,3-dicloropropil)-2,3-dibromopropilo y 30% de éter bis(β -bromoetilico) de tetrabromobisfenol-A, a una solución de hilado acrílica
25 constituida por 11 partes de un copolímero acrílico (92%

406332



de acrilonitrilo y 8% de acetato de vinilo) y 89 partes de una solución acuosa al 44% de tiocianato de sodio, siendo la proporción de la mezcla fluida 10% basada en el copolímero contenido en la solución de hilado. Después de ello se dispersó totalmente la mezcla fluida en la solución de hilado mediante el empleo de un mezclador de alta cizalla. La solución de hilado se extruyó a través de una hilera (50 orificios, cada uno de ellos de 0,09 mm de diámetro) introduciéndola en una solución acuosa de tiocianato de sodio a -2°C para formar filamentos. Los filamentos se estiraron hasta 10 veces su longitud original, se lavaron con agua y se relajaron con vapor de agua a 120°C para obtener fibras acrílicas (a las que se hace referencia como A) que tenían 3 deniers por monofilamento.

A fines de comparación, se repitió el mismo procedimiento excepto que se utilizó fosfato de bis(2,3-dicloropropil)-2,3-dibromopropilo aisladamente o éter bis(β -bromoetílico) de tetrabromobisfenol-A aisladamente como aditivo para la solución de hilado, para obtener, respectivamente, las fibras B ó las fibras C.

Con respecto a estas fibras A, B y C, se evaluó la inflamabilidad de la misma manera que en el Ejemplo 2. Se observó que las fibras A se comportan mucho mejor en lo que se refiere a la propiedad de retardación

406332



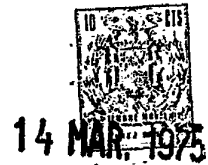
de la llama que las fibras B y C. Además de ello, las fi
bras B tenían un tacto un tanto pegajoso, y las fibras C
estaban sumamente deslustradas y tendían a la fibrilación,
mientras que las fibras A de esta invención no eran pega
josas, tenían un tacto y un brillo excelentes y no mostra
ban tendencia alguna a la fibrilación.

Se repitió el mismo procedimiento, excepto que
se utilizó como fluido a añadir a la solución de hilado
una mezcla fluida que tenía una viscosidad a 25°C de 9200
10 centipoises y que estaba constituida por 70% de fosfato
de tris(2,3-dibromopropilo) y por 30% de éter bis(β -bro
moetilico) de tetrabromobisfenol-A. Las fibras resultan
tes eran excelentes en lo que se refiere a retardación de
la llama, tacto, brillo, anti-fibrilación, etc., en com
15 paración con las fibras obtenidas mediante el empleo de
cada uno de los dos compuestos arriba indicados por se
parado.

La presente solicitud, que corresponde a la
presentada en Japón, el 4 de septiembre de 1971, bajo el
20 N° 68218/71, se acoge a los beneficios del Artículo 51
del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

26.10.72

406332



- REIVINDICACIONES -

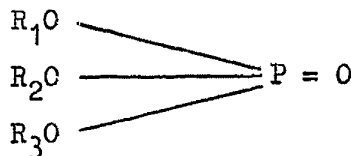
5

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Procedimiento para la preparación de una fibra sintética acrílica retardadora de la llama que comprende un polímero de acrilonitrilo seleccionado del grupo constituido por homopolímeros de acrilonitrilo y copolímeros que contienen al menos 70% de acrilonitrilo y hasta 30% de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado copolimerizado con aquél, en el que se incorpora en las fibras una mezcla fluida que posee una viscosidad de al menos 6000 centipoises a 25°C obtenida por disolución, en un fosfato alifático halogenado líquido representado por la fórmula general:

20



25

en la cual cada uno de R_1 , R_2 y R_3 representa un radical

A handwritten signature in black ink, appearing to be "Bez".

406332-4 MAR 1975



hidrocarbonado alifático halogenado que no tiene más de 8 átomos de carbono, de compuestos orgánicos sólidos que son solubles en el fosfato alifático halogenado y que contienen halógeno y/o fósforo.

5 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicha mezcla fluida tiene una viscosidad de hasta 300000 centipoises a 25°C.

10 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que se incorpora en la fibra de 3 a 40% en peso de dicha mezcla fluida referido a la fibra.

15 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la proporción de mezcla del fosfato alifático halogenado y el compuesto orgánico que contiene halógeno y/o fósforo en dicha mezcla fluida está comprendida dentro del intervalo que va desde 9,5:0,5, hasta 0,5:9,5.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, en el que dicha proporción de mezcla está comprendida dentro del intervalo que va desde 9:1 hasta 3:7.

20 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicho fosfato alifático halogenado es un líquido que tiene un índice de refracción de 1,44 a 1,60 a 25°C.

25 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicho fosfato alifático halogenado se selecciona del grupo constituido por fosfato de tris(β -cloroetilo),

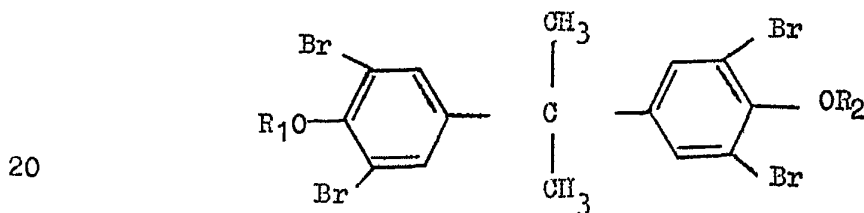
406332

14 MAR 1977



fosfato de tris(β -bromoetilo), fosfato de tris(3-cloropropilo), fosfato de tris(3-bromopropilo), fosfato de tris(2,3-dicloropropilo), fosfato de tris(2,3-dibromopropilo), fosfato de tris(1-bromo-3-cloroisopropilo),
 5 fosfato de tris(2,3-diclorobutilo), fosfato de tris(2,3-dibromobutilo), fosfato de bis(2,3-dicloropropil)2,3-dibromopropilo, y fosfato de bis(2,3-dibromopropil)2,3-dicloropropilo.

8a.- Procedimiento según la reivindicación 1a,
 10 en el que dicho compuesto orgánico que contiene halógeno y/o fósforo se selecciona del grupo constituido por parafinas halogenadas, fosfatos de aralcohilo o de arilo halogenados, éteres difenólicos halogenados, fenoles halogenados o sus alcohol-éteres halogenados, y tetrabromobis-
 15 fenol-A o sus derivados eterificados representados por la fórmula general siguiente:



en la que cada uno de R₁ y R₂ es, respectivamente, un
 grupo alcoholo, cicloalcoholo, aralcoholo o arilo que no
 25 está sustituido o que está sustituido con átomos de haló-

11-3-75

- 27 -

Res

406332



14 MAR. 1975

geno, teniendo respectivamente dichos grupos R_1 y R_2 de 2 a 20 átomos de carbono respectivamente.

5 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicha mezcla fluida está constituida por fosfato de tris(1-bromo-3-cloroisopropilo) y éter bis(2,3-dibromopropílico) de tetrabromobisfenol-A.

10 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicha mezcla fluida está constituida por fosfato de tris(1-bromo-3-cloroisopropilo) y éter bis(β -bromoetílico) de tetrabromobisfenol-A.

11ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicha mezcla fluida está constituida por fosfato de tris(2,3-dibromopropilo) y éter bis(β -bromoetílico) de tetrabromobisfenol-A.

15 12ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA FIBRA SINTETICA ACRILICA RETARDADORA DE LA LLAMA.

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

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

Madrid,

14 MAR. 1975

P.A.

Alberto de ~~Alcázar~~
Alcázar

11-3-75
jul

pey