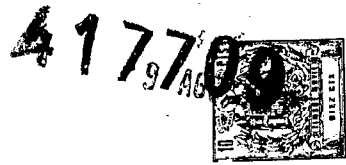


PATENTE DE INVENCION

DI 3790.



Int. Cl.:	DO1F//CO8L
-----------	------------

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE FIBRAS ININFLAMABLES
DE BUENAS CUALIDADES FISICAS.

=====
Solicitante: RHONE-POULENC-TEXTILE, entidad francesa, residente en
5, Avenue Percier, 75008 París, Francia.

=====
El presente invento se refiere a un procedimiento para preparar fibras ininflamables constituidas por polimeros que contienen esencialmente unidades acrilonitrilo y unidades cloruro de vinilideno.

5. Más particularmente, el presente invento se re-



fiere a fibras que contienen un porcentaje de cloro elevado y que poseen una escasa termoplaticidad.

5. Las fibras a base de polímeros de acrilonitrilo se utilizan muy frecuentemente, en particular en el campo textil, a causa de sus excelentes cualidades. Pero poseen el gran inconveniente de inflamarse con gran facilidad.

10. Por otra parte, se conoce igualmente bajo el nombre "clorofibras" hilos y fibras sintéticas a base de o con predominio de monómeros clorados. En la práctica, tales fibras pueden poseer hasta 70 % de cloro. Resisten bien a las llamas pero son en extremo termoplásticas, es decir, poseen un punto de pegadura demasiado bajo y experimentan una notable retracción en agua hirviendo o vapor de agua. Por ello, poseen cualidades textiles mediocres que limitan su utilización.

15. Con el fin de obtener fibras a la vez **ininflamables** y de buena afinidad tintórea, se propone según la PF 1.393.117 preparar mezclas de polímeros compatibles constituidas por 2 a 98 % en peso de un copolímero que contenga al menos 70 % de acrilonitrilo y menos de 30 % de otro monómero copolimerizable y 98 % a 2 % de un copolímero que contenga menos de 80 % de cloruro de vinilideno y al menos 20 % de acrilonitrilo.

20. Según la patente, dado que la mezcla de los dos polímeros debe permanecer compatible para poder ser hilada, el grado de cloro de la mezcla queda por ende comprendido entre 5 y 10 %. Pero tales grados de cloro son demasiado escasos para conferir una buena ininflamabilidad a las fibras resultantes; siendo las pruebas de ininflamabilidad oficiales cada vez más severas.

25. En efecto, para obtener una buena ininflamabilidad, 30. el grado de cloro necesario en la fibra es al menos de un



25 %, con preferencia al menos 29 % en peso.

5. Por ininflamables, se entienden los hilos y fibras que han sufrido el ensayo denominado "Al portico" que consiste en aplicar fuego a una probeta vertical con 2 cm³ de alcohol inflamado. Este ensayo se basa en un decreto del 9 de diciembre de 1.957, del Ministerio del Interior, y publicado en el Diario Oficial de la República Francesa de 16 de enero de 1.958, pág. 611.

10. Según este método, los valores de las superficies destruidas corresponden a las denominaciones siguientes:

- menos de 60 cm², la muestra es: "no inflamable"
- de 60 a 100 cm², la muestra es: "dificilmente inflamable"
- de 100 a 200 cm², la muestra es: "medianamente inflamable"
- más de 200 cm², la muestra es "facilmente inflamable".

15. En todos los ejemplos que ilustran el presente invento, los ensayos de inflamabilidad han sido efectuados según este método.

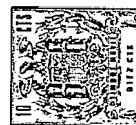
20. Ahora bien, de modo sorprendente se han encontrado, según el presente invento, fibras ininflamables, que poseen buenas cualidades físicas y mecánicas, poseyendo dichas fibras a la vez un contenido en cloro comprendido entre 25 % y 40 % y una escasa termoplasticidad, puesta en evidencia por:

- un punto de pegadura superior a 215°C y
- un porcentaje de contracción dimensional en el curso de tratamientos sin tensión en presencia de vapor de agua a 130°C inferior a un 32 %.

25. Más precisamente, las fibras según el presente invento están constituidas por una mezcla de:

- 50 a 99 % de copolímero (A) a base de acrilonitrilo, cloruro de vinilideno y de un comonomero que da afinidad tintó-

30.



rea, pudiendo ser las proporciones de los diferentes constituyentes de 79,5 % de acrilonitrilo, 20 a 40 % de cloruro de vinilideno y 0,5 a 2 % de comonomero que da la afinidad tintórea, y

5. - 1 a 50 % de un copolímero (B) que contiene de 20 a 50 % en peso de acrilonitrilo y de 50 a 80 % en peso de cloruro de vinilideno.

De modo preferente, las mezclas de polímeros poseen un grado de cloro comprendido entre 29 y 36 % y son de la siguiente composición:

10. - 65 a 75 % de un copolímero constituido por acrilonitrilo, cloruro de vinilideno y el comonomero que da la afinidad tintórea,
- 25 a 35 % de un copolímero constituido unicamente por acrilonitrilo y cloruro de vinilideno.

Las fibras de fuerte grado de cloro, según el invento, poseen igualmente la particularidad de ser obtenidas a partir de dos polímeros incompatibles, que presentan en solución una demisción inferior a $3/\mu$ aproximadamente; generalmente comprendida entre 1 y $3/\mu$.

20. Como comonomero que dé la afinidad tintórea, pueden citarse por ejemplo los comonomeros ácidos, tales como los ácidos carboxílicos, por ejemplo, los ácidos acrílico o metacrílico, itacónico o los ácidos sulfónicos por ejemplo, los ácidos estireno sulfónico, vinil oxiareno sulfónicos, alil y metalil sulfónicos.

Los dos polímeros descritos anteriormente presentan cierta incompatibilidad: ello significa que los polímeros disueltos en un disolvente conocido proporcionan por mezcla una solución de hilado no homogénea, es decir, que se distinguen

30.



- las dos soluciones, ya sea a simple vista, o con ayuda de un medio ordinario de ensayo, presentando los dos polímeros en este caso un desmezclado tanto en fase disuelta (en la solución de hilado) como en fase sólida (en la fibra). Pero este desmezclado debe ser suficientemente fino para ser estable varios días sin agitación, si bien la mezcla de polímeros solo será hilable a condición de presentar un desmezclado inferior o igual a $3/\mu$. Este fenómeno, muy sorprendente en sí, es característico de la composición precisa de los dos polímeros y de su proporción relativa en la mezcla. Si se aumenta la proporción de cloro, se obtiene un desmezclado demasiado espeso. Este desmezclado se encuentra entonces en las fibras y éstas poseen características textiles no homogéneas e inaceptables en el curso de la utilización. Si se aleja demasiado del espesor límite de $3/\mu$, la mezcla no es en absoluto hilable.
- 5.
- 10.
- 15.

- Además del hecho de que es posible obtener, por hilado, fibras a partir de mezclas que presentan un desmezclado hasta de $3/\mu$, es igualmente sorprendente comprobar que es posible obtener fibras que presenten un grado de cloro comprendido entre 25 y 40 % y una escasa termoplasticidad.
- 20.

- En efecto, es bien sabido que las clorofibras poseen en particular un punto de pegadura poco elevado, que depende del grado de cloro contenido en las mismas: el punto de pegadura disminuye muy rápidamente cuando se aumenta el grado de cloro.
- 25.

- Pero de manera paradójica, se ha comprobado que los hilos, según el invento, poseen por una parte un punto de pegadura elevado generalmente comprendido entre 215 y 235°C y por otra parte un punto de tinción apenas inferior al de los
- 30.



hilos obtenidos a partir del polímero A y que permanece sensiblemente constante para los contenidos en cloro de 25 % a 40 %.

5. Otro inconveniente de las fibras que contienen mucho cloro es su contracción elevada en agua hirviendo o en el curso de tratamientos térmicos, ya sea en aire seco o vapor de agua.

10. Se observa, de modo sorprendente, que para grados de cloro comprendidos entre 25 y 40 % aproximadamente, las fibras según el invento poseen un grado de contracción, en el curso de los tratamientos térmicos citados anteriormente, poco elevado con relación al de fibras de polímero clorado del tipo conocido para los mismos grados de cloro, puesto que este grado está comprendido entre 25 y 32 % aproximadamente en vapor a 130°C.

15. Para poner bien en evidencia la escasa termoplasticidad de las fibras según el invento, se han efectuado pruebas sobre fibras obtenidas de la misma manera en los dos casos y conteniendo por una parte copolímeros de referencia acrilonitrilo/cloruro de vinilideno/sal de potasio del ácido viniloxi-benceno sulfónico cuyo grado de cloro se hace variar de 25 % a 40 % aproximadamente y, por otra parte, mezclas de polímeros según el invento que comprenden:

20. - A - polímero acrilonitrilo/cloruro de vinilideno/sal de potasio del ácido viniloxibenceno sulfónico en proporción 69,3/29,4/1,3 y

25. - B - polímero acrilonitrilo/cloruro de vinilideno en proporción 22/78.

30. Se hace variar la proporción B/A para modificar el grado de cloro de 25 a 40 % aproximadamente. Los resultados



son visibles en las figuras 1 y 2 como se indica a continuación.

5. Figura 1: Las curvas C y C' representan las variaciones de los grados de contracción respectivamente de los dos tipos de fibras de referencia y según el invento, por tratamiento térmico a 130°C en presencia de vapor de agua en función de las variaciones de los grados de cloro.

10. Las curvas D y D' representan las variaciones de los grados de contracción de los dos tipos de fibras: de referencia y según el invento, en aire seco a 180°C y las curvas E y E' las de los grados de contracción de las mismas fibras en agua hirviendo en función de sus grados de cloro.

15. Figura 2: Las curvas F y F' representan los valores del punto de pegadura de las fibras de referencia y de las fibras obtenidas a partir de las mezclas de polímeros según el invento, en función de las variaciones de su grado de cloro.

Por último, los hilos según el invento poseen una excelente afinidad tintórea pese a su importante contenido en cloro.

20. En efecto, es sabido que un aumento de porcentaje de monómeros, clorados tales como el cloruro de vinilideno o el cloruro de vinilo por ejemplo conduce a una reducción de la afinidad tintórea de las fibras, y ésto para un mismo coeficiente de zonas reactivas (zonas que den la afinidad tintórea).

25. Los hilos según el presente invento se obtienen por hilado por cualquier medio conocido de las mezclas de polímeros de que están constituidos.

30. Estas mezclas de polímeros son puestas primero en solución en disolventes orgánicos polares conocidos tales como dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido,



- N-metil-pirrolidona, etc. Ventajosamente dicho disolvente puede contener un pequeño porcentaje de agua que puede ir hasta 20 % con relación al peso de la mezcla de polímero. Se utiliza con preferencia la mezcla de polímeros en cantidad tal que se obtienen soluciones de concentración 18 a 25 % en peso de polímero.
5. Para poder efectuar un hilado conveniente, la viscosidad de las soluciones varía generalmente de 150 a 1000 poises.
10. Como ya se ha precisado más arriba, el colodion así preparado debe presentar un desmezclado de 1 a 3/u.
- La solución puede ser hilada según cualquier procedimiento conocido por los expertos en la materia, pero es hilada con preferencia según el procedimiento en húmedo, es decir, las fibras son coaguladas en una mezcla compuesta esencialmente por agua y por disolvente de los polímeros en proporciones respectivas que pueden variar de 60/40 a 30/70 por ejemplo. El baño se mantiene generalmente a temperaturas que pueden variar de 0 a 20°C o incluso más.
15. Si se desea, los filamentos pueden sufrir en este caso un pre-estirado en aire con un escaso coeficiente por ejemplo del orden de 1 a 2 % para poseer una escasa orientación molecular.
20. Se lavan a continuación, generalmente con agua, eventualmente a contracorriente, según cualquier procedimiento conocido por los expertos, por ejemplo por paso sobre rodillos.
25. Los filamentos lavados sufren a continuación un estirado en un grado comprendido entre 2 y 4 %, generalmente a temperatura elevada, por ejemplo en agua hirviendo o vapor
- 30.



de agua, según cualquier medio conocido por los expertos, por ejemplo bajo tubo, sobre plancha caliente, en un baño de agua y la temperatura de estirado varía generalmente de 90 a 130°C.

5. Los filamentos son secados a continuación de manera conocida, por ejemplo sobre un manguito o sobre rodillos apropiados a temperaturas que pueden variar de 70°C a 150°C o incluso más.

10. De modo facultativo, pueden ser tratados bajo tensión o sin tensión a una temperatura que puede ir de 105°C a 130°C o incluso más, ya sea en el curso del secado, ya posteriormente, según cualquier procedimiento conocido por los expertos.

15. Los filamentos así obtenidos son utilizables tal cual o pueden cortarse en forma de fibras (y eventualmente ser mezclados con otros tipos de fibras) para la producción de artículos textiles tales como tricots, tejidos, artículos no tejidos, artículos de pelo, etc. Los productos así obtenidos presentan un gran interés para aplicaciones textiles en particular al vestido, el mobiliario así como para aplicaciones industriales, a causa de su ininflamabilidad y de sus excelentes cualidades textiles.

20. Los ejemplos siguientes, en los cuales las partes se entienden en peso, se facilitan a título indicativo pero no limitativo para ilustrar el invento.

25. EJEMPLO 1

a) Se mezcla un polímero A que contiene:

- unidades acrilonitrilo	69,3 %
- " cloruro de vinilideno	29,4 %
- " viniloxibenceno sulfonato de potasio	1,3 %

30.



y un polímero de viscosidad específica $\eta_{sp} = 0,21$) que contiene:

- unidades acrilonitrilo	22 %
- " cloruro de vinilideno	78 %

5. en proporción A/B = 75/25.

El grado de cloro de la mezcla es de 30,7 %.

Los dos polímeros se disuelven en dimetilformamida que contiene 20 % de agua (con relación al polímero), siendo la concentración de la solución de 21,9 % y la viscosidad de 230 poises. La solución posee un desmezclado de 2/ μ .

10.

La solución de hilado es extrusionada a través de una hilera de 64 orificios de 7/100 mm de diámetro en un baño compuesto por dimetilformamida y agua en proporciones de 40/60, mantenido a 5°C. Los filamentos así coagulados sufren un pre-estirado en aire a un coeficiente de 1,6 X y después son lavados con agua a contra-corriente a temperatura ambiente y a continuación estirados en agua hirviendo a un coeficiente de 3,8 X. Sufren a continuación un secado a 70°C sobre rodillos calientes.

15.

20.

Las características de los filamentos se recopilan en la tabla que sigue.

b) Se hila y trata de la misma manera un copolímero que contiene 30 % de cloro, cuya composición es la siguiente:

25.	- unidades acrilonitrilo	55,5 %
	- " cloruro de vinilideno	43,2 %
	- " viniloxibenceno sulfonato de potasio	1,3 %

Las características de los hilos obtenidos se recogen en la tabla que sigue.

30.

c) Se hila y trata de la misma manera el polímero



A solamente. Posee 21,3 % de cloro.

Los resultados se facilitan en la tabla que sigue.

Precisemos que, en esta tabla, los porcentajes de contracción han sido efectuados en agua hirviendo, en vapor saturante a 130°C y en aire a 180°C.

5.

Para la medida de los puntos de pegadura y de tinción se utiliza un aparato de varios contactos caldeados a temperaturas diferentes disponible en el comercio bajo la marca Thermostat y distribuido por DAM.

10.

La afinidad tintórea de las pruebas a y c es buena en tanto que la de la prueba b es netamente inferior.

EJEMPLO 2

Se efectúan las mismas pruebas a, b, c que en el ejemplo 1: solo el disolvente es diferente, ya que se utiliza la N-metilpirrolidona a la que se agrega 8 % de agua (con relación al polímero). Se hila en un baño que contiene N-metilpirrolidona y agua en proporción 40/60, mantenido a 25°C. La concentración de la solución es de 19,2 % y la viscosidad 400 poises.

15.

20.

Los resultados obtenidos en los tres casos son respectivamente idénticos a los de las pruebas a, b, c del ejemplo 1.

EJEMPLO 3

Se prepara un polímero que contiene 37 % de acrilonitrilo y 63 % de cloruro de vinilideno, de viscosidad específica η_{sp} 0,30, que se mezcla a un polímero A idéntico al polímero A según el ejemplo 1, en proporciones A/B: 75/25. La mezcla de los dos polímeros contiene 28,1 % de cloro. Los dos polímeros se disuelven en dimetilsulfóxido, siendo la concentración de la solución en polímero de 19 %.

25.

30.



El desmezclado de la solución es del orden de $2/\mu$. Esta es fijada en un baño coagulante que contiene dimetil sulfóxido y agua, en proporciones respectivas 40/60 a 25°C. A continuación se lavan los hilos, se estiran y secan de la misma manera que en el ejemplo 1.

5.

Se obtienen hilos de estructura homogénea que poseen una buena afinidad tintórea.

Las cualidades mecánicas y físicas de los hilos se hallan agrupadas en la tabla.

10.

b) A título de comparación se hila y trata una solución al 25 % en dimetilsulfóxido que contiene un polímero idéntico al polímero A según el ejemplo 1.

Las características de tal hilo se facilitan también en la tabla.

15.

EJEMPLO 4

a) Se preparan polímeros A y B idénticos a los del ejemplo 1. Se les mezcla en proporciones A/B de 50/50. El grado de cloro de la mezcla es de 39,5 %. Se procede de la misma forma que en el ejemplo 1 para la obtención de la solución; se hila y se tratan los filamentos según el ejemplo 1.

20.

El desmezclado de la solución es de $3/\mu$ aproximadamente.

b) Se prepara por separado un polímero que contiene 39 % de cloro constituido por:

25.

48,5 % de unidades acrilonitrilo.

50,5 % " cloruro de vinilideno

1 % " metalil sulfonato de sodio.

30.

El polímero es disuelto e hilado de la misma manera que la mezcla anterior a). Las cualidades de las fibras



obtenidas en a) y b) se hallan consignadas en la tabla.

EJEMPLO 5

5. a) Se preparan polímeros A y B idénticos a los del ejemplo 1 pero se les mezcla en proporciones respectivas A/B de 70/30. La mezcla contiene 32,4 % de cloro. Se disuelve la mezcla de la misma manera que en el ejemplo 1 y después se hila y tratan los filamentos de forma parecida. El desmezclado de la solución es de 2 μ .

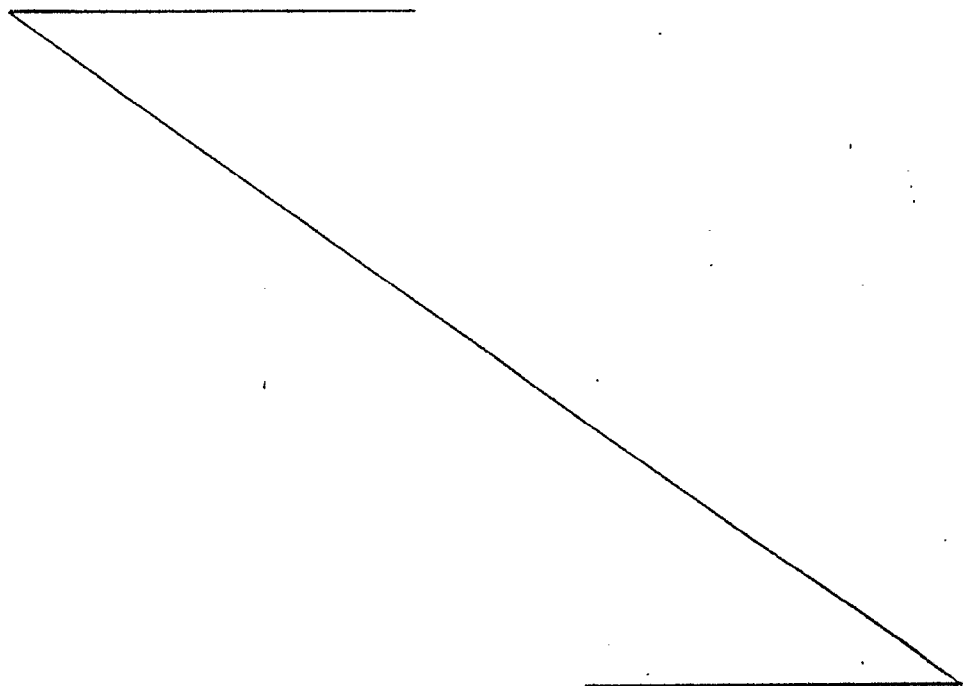
10. b) Se prepara un copolímero que contiene 33 % de cloro constituido por:

- cloruro de vinilideno	45,1 %
- acrilonitrilo	53,9 %
- metalil sulfonato de sodio	1 %

15. El polímero se disuelve e hila de la misma manera que según el ejemplo 1 y con el mismo disolvente.

Los filamentos se someten igualmente a los mismos tratamientos que en el ejemplo 1.

Las características de los hilos obtenidos en a) y b) se hallan agrupadas en la tabla que sigue.





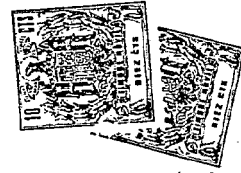
-14- Pm

- 14 -

Ejem plo	Punto de pegadura	Punto de tinción	% contracción			Tenacidad g/tex	Alargamiento %	Módulo de elasticidad	Inflamabilidad
			Agua hir- viendo	Vapor a 130°C	Aire a 180°C				
1a	230	145°C	16	28	18	26	17	515	"no inflamable"
1b	215	155°C	22	58	22	26	15	780	"no inflamable"
1c	235	155°C	14	24	16	26	15	780	"medianamente inflamable"
3a	232	150	14	22		24	8,5		"difícilmente inflamable"
3b	235	155	14	19		28	6		"medianamente inflamable"
4a	215	145	19,5	31	20	24	19	425	"no inflamable"
4b	178	155	39	70	70	25	13	450	"no inflamable"
5a	230		16,5	28	18	26	18	720	"no inflamable"
5b	215		22	68	26,5	31	14	500	"no inflamable"

Ejemplo	Punto de pegadura	Punto de tinción	% contracción			Tena g/te
			Agua hirviendo	Vapor a 130°C	Aire a 180°C	
1a	230	145°C	16	28	18	26
1b	215	155°C	22	58	22	26
1c	235	155°C	14	24	16	26
3a	232	150	14	22		24
3b	235	155	14	19		28
4a	215	145	19,5	31	20	24
4b	178	155	39		70	25
5a	230		16,5	28	18	26
5b	215		22	68	26,5	31

-14- Pri



Tenacidad g/tex	Alargamiento %	Módulo de elasticidad	Inflamabilidad
26	17	515	"no inflamable"
26	15	780	"no inflamable"
26	15	780	"medianamente inflamable"
24	8,5		"difícilmente inflamable"
28	6		"medianamente inflamable"
24	19	425	"no inflamable"
25	13	450	"no inflamable"
26	18	720	"no inflamable"
31	14	500	"no inflamable"



N O T A
=====

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 Francia con el nº 72/29009 de 9 de agosto de 1.972, acogién-
10. dose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE FIBRAS ININFLAMABLES DE BUENAS CUALIDADES FISICAS; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1.- Procedimiento para la obtención de fibras ininflamables de buenas cualidades físicas, que poseen a la vez un grado de cloro comprendido entre 25 y 40 %, un punto de pegadura superior a 215°C y un porcentaje de contracción dimensional inferior a 32 % por tratamiento a 130°C sin tensión en
20. presencia de vapor de agua; caracterizado porque se disuelve en un disolvente orgánico polar, una mezcla de: 50 - 99 % en peso de un copolímero que contiene 79,5 a 58 % en peso de acrilonitrilo, 20 a 40 % en peso de cloruro de vinilideno y 0,5 a 2 % en peso de comonomero que da la afinidad tintórea;
25. 1 a 50 % en peso de un copolímero que contiene 20 a 50 % en peso de acrilonitrilo y 50 a 80 % en peso de cloruro de vinilideno; presentando esta mezcla un desmezclado comprendido entre 1 y 3 μ ; se extruye esta solución a través de una hilera en un baño coagulante que contiene 30 a 60 % en peso de
30. agua y 70 a 40 % de disolvente de hilatura, a una temperatura

ME



comprendida entre 0 y 20°C; se lavan los hilos extruidos; se los estira en un grado de 2 a 4 X, a una temperatura comprendida entre 90 y 130°C; y por último se secan.

5. 2.- Procedimiento para la obtención de fibras ininflamables de buenas cualidades físicas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 9 AGO. 1973

10.

RHONE-POULENC-TEXTILE.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEX
p. p. Firmados L. Gasta Fernández

417709

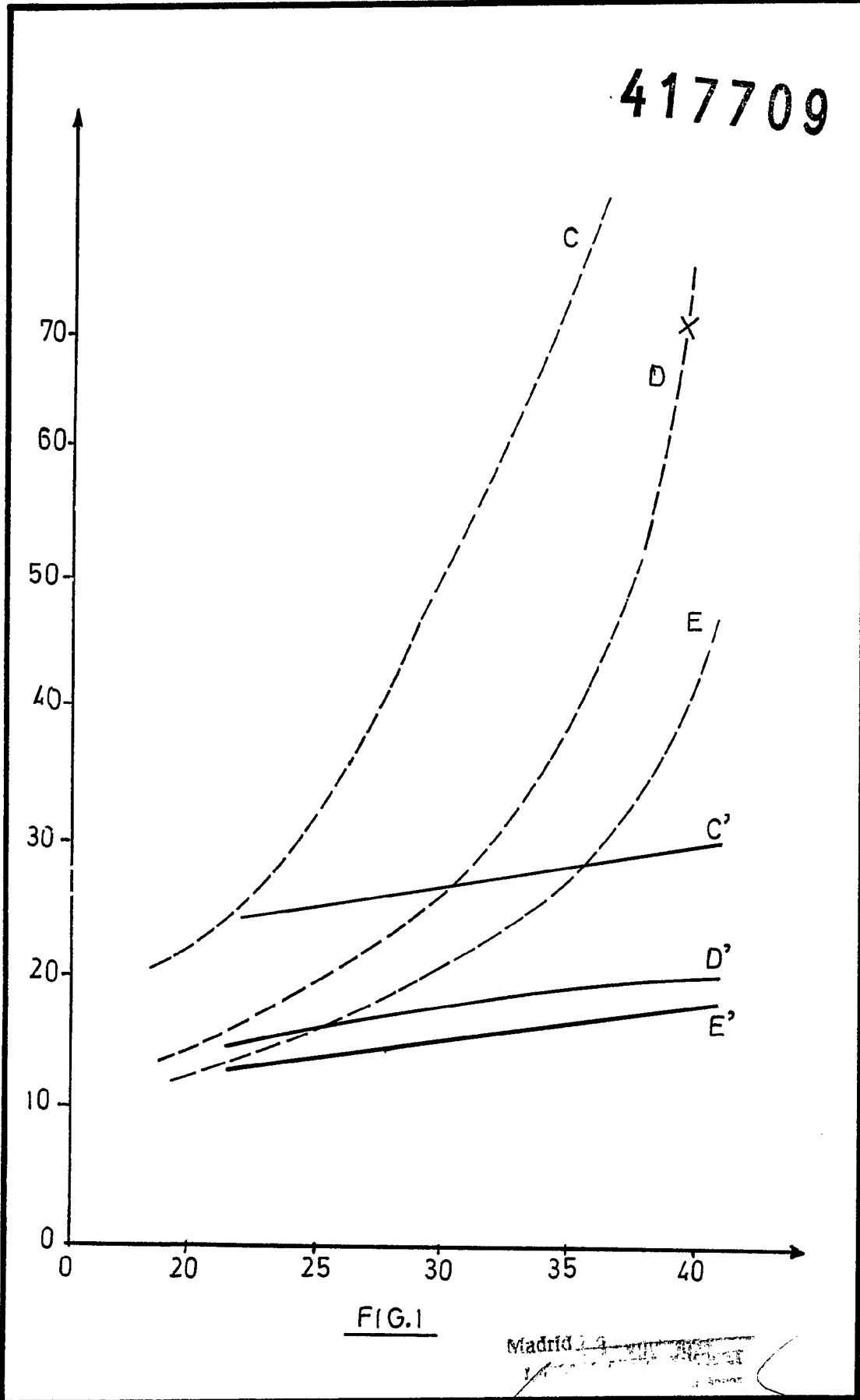
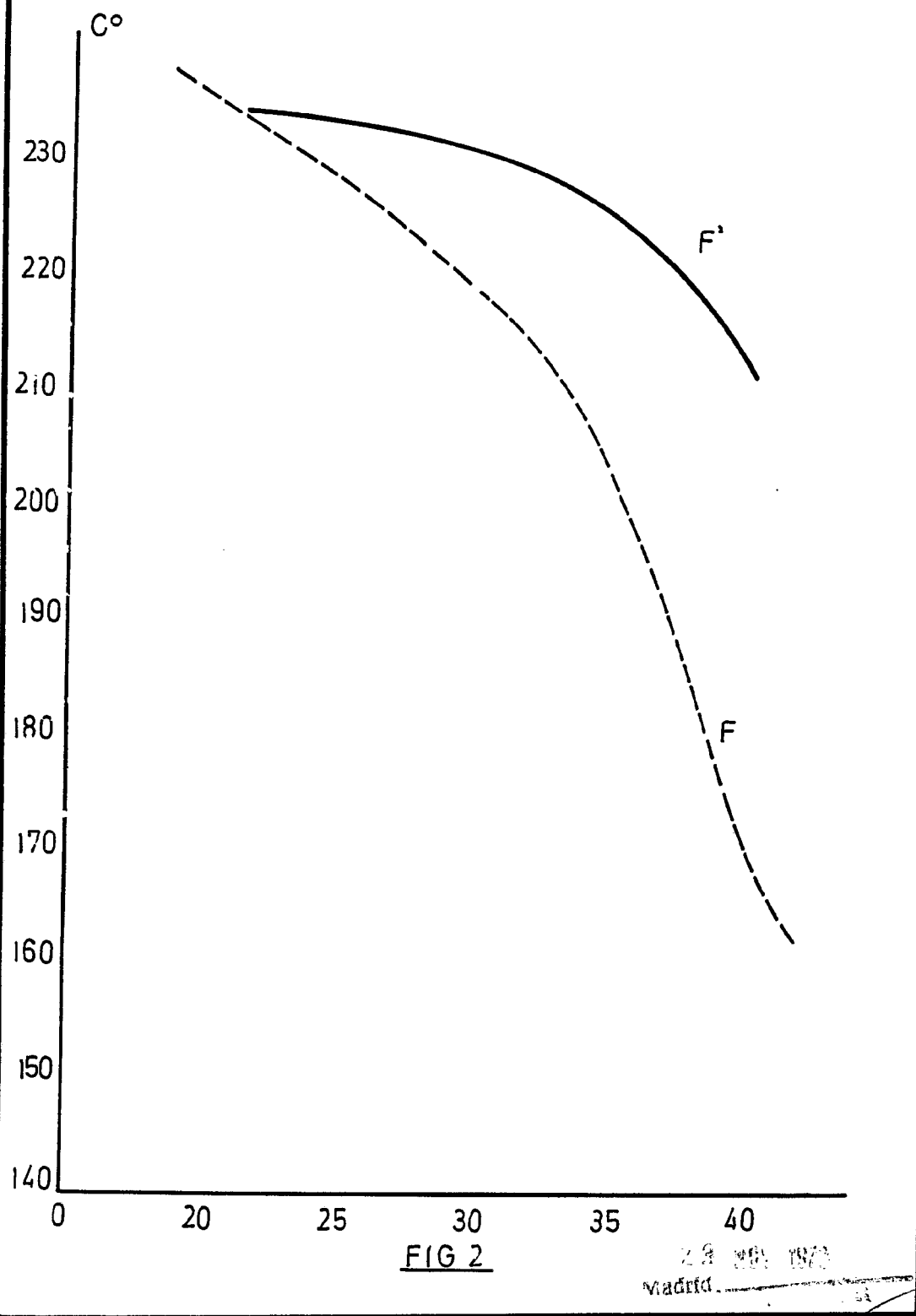


FIG.1

Madrid 29
[Handwritten signature]

417709



Handwritten signature