

Int. Cl.<sup>a</sup> DOIF

PATENTE DE INVENCION

Case No. 25.113

418994

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR FIBRAS ACRILICAS  
CON CARACTERISTICAS MEJORADAS DE ABSORBENCIA  
Y DE TACTO DE LANA

*Solicitante:* AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana,  
residente en Berdan Avenue, Township of Wayne, Es-  
tado de New Jersey, EE. UU. de América.

Este invento se refiere a un procedimiento para la  
producción de una fibra acrílica mejorada en su absorbencia  
de agua al par que posee características de tacto como la la  
na. De un modo más particular, el invento se refiere a la pro  
ducción de una fibra que comprende un substrato fibroso de un

- polímero de acrilonitrilo que lleva una cantidad efectiva de un acetato de polivinilo saponificado injertado para tener una cadena secundaria de copolímero de acrilonitrilo, un éster alquílico de cadena larga de un ácido acrílico o un éster vinílico de un ácido graso de cadena larga y, opcionalmente, otro monómero de vinilo.
- 5.

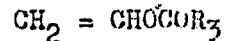
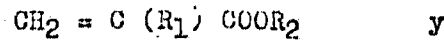
- Las fibras acrílicas poseen propiedades de voluminosidad y suavidad que semejan las de la lana y tienen un uso posible en aquellas aplicaciones donde se utiliza la lana, por ejemplo en prendas interiores. No obstante, las fibras acrílicas evaluadas en ropa interior han demostrado tener características de tacto basto y áspero y carecer de las características típicas de tacto que hacen que la lana sea aceptable para dicho uso. Por consiguiente, las fibras acrílicas empleadas para ropa interior se tratan generalmente con agentes suavizantes que mejoran sus características superficiales.
- 10.
- 15.

- Un método para modificar las características superficiales de fibras acrílicas consiste en tratar su superficie con un copolímero de 4 a 30 moles % de un éster superior de un ácido acrílico o un éster vinílico de un ácido graso superior y 70 a 96 moles % de acrilonitrilo u otro monómero de vinilo. Aunque dicho procedimiento proporciona una fibra acrílica que posee un tacto como la lana duradero, la fibra carece de una absorbencia de agua adecuada y las prendas interiores confeccionadas con dichas fibras son incómodas para el usuario. Por lo tanto, existe la necesidad de disponer de una fibra acrílica apropiadamente modificada para que tenga la absorbencia de agua deseada junto con las características de tacto como la lana.
- 20.
- 25.

- Según el presente invento, se proporciona una fibra acrílica de absorbencia de agua mejorada y tacto como la lana
- 30.

- que comprende un substrato de fibra, cuyo substrato comprende a su vez un polímero de acrilonitrilo de por lo menos un 70% en peso de acrilonitrilo y el resto de uno o más monómeros copolimerizables con el mismo y, llevado sobre dicho substrato, desde
5. aproximadamente un 0,5% a un 3,0% en peso, basado en el peso de dicho substrato, de un polímero de injerto que comprende un esqueleto de un acetato de polivinilo saponificado hasta el grado de por lo menos 70 moles % y un copolímero de cadena secundaria de aproximadamente 70 a 92 moles % de acrilonitrilo, aproximada
10. mente de 8 a 30 moles % de un éster de cadena larga insaturado que tiene una estructura elegida  $CH_2 = C(R_1)COOR_2$  y  $CH_2 = CHOCOR_3$  donde  $R_1$  es hidrógeno o metilo y  $R_2$  y  $R_3$  se eligen individualmente entre grupos alquilo de 10 a 18 átomos de carbono, desde
15. aproximadamente 0 hasta 22 moles % de otro monómero de vinilo copolimerizable con el mismo, siendo la relación de polímero es queleto a copolímero de cadena secundaria del orden de aproximadamente 0,1:1,0 a 0,5:1,0, respectivamente, y teniendo dicho es queleto un grado de polimerización del orden de aproximadamente 500 a 2500.
20. El invento proporciona un procedimiento para preparar la fibra anterior, que comprende aplicar a un substrato fibroso de un polímero de acrilonitrilo de por lo menos un 70% de acrilonitrilo y el resto de uno o más monómeros copolimerizables con el mismo, aproximadamente del 0,5 al 3,0% en peso, basado
25. en el peso de dicho substrato, de un polímero de injerto que comprende un esqueleto de un acetato de polivinilo saponificado hasta el grado de por lo menos 70 moles % y con un grado de polimerización del orden de aproximadamente 500 a 2500 y un copolímero de cadena secundaria de aproximadamente 70 a 90 moles % de a
30. crilonitrilo, aproximadamente de 8 a 30 moles % de un éster de

cadena larga insaturado que tiene una estructura elegida entre



5. donde  $\text{R}_1$  es hidrógeno o metilo y  $\text{R}_2$  y  $\text{R}_3$  se eligen individualmente entre grupos alquilos de 10 a 18 átomos de carbono, y aproximadamente de 0 a 22 moles por ciento de otro monómero de vinilo copolimerizable con el mismo, secando después dicho substrato.

10. La fibra acrílica modificada con el copolímero de injerto del presente invento no solamente tiene características de tacto como la lana conveniente, sino que además tiene suficiente absorbencia de agua para poseer características de comodidad cuando se emplea en ropa interior, siendo dicha modificación de las propiedades duradera con los lavados.

15. Al contrario que con los resultados obtenidos por el presente invento, existen dos alternativas. Una alternativa consiste en obtener un tacto como la lana duradero sin absorbencia de agua adecuada mediante el empleo de un copolímero de acrilonitrilo, éster de cadena larga insaturado y monómero de vinilo opcional. La otra alternativa es el obtener una mayor absorbencia de agua de caracter no duradero mediante el empleo de un acetato de polivinilo saponificado. Ninguna de estas variantes proporciona las propiedades necesarias en la fibra que promoveran el empleo de fibras acrílicas en la confección de ropa interior y otras aplicaciones semejantes.
- 20.
- 25.

30. El factor de comodidad que es importante en la confección de ropa interior se ve influido tanto por las características de tacto de la fibra como por la absorbencia de agua de la misma. La absorbencia de agua debiera ser adecuada para enfrentarse con los problemas de la perspiración del cuerpo. Si

la fibra carece de suficiente absorbencia de agua para haberse-  
las con la perspiración normal del cuerpo, es evidente la inco-  
modidad que supone una prenda confeccionada de dicha fibra. Por  
consiguiente, existe una relación directa entre la absorbencia  
5. de agua de una fibra y el factor de comodidad asociado con la  
misma cuando se emplea en ropa interior. Así, el presente inven-  
to no solamente proporciona las características de tacto como  
la lana que son importantes para la comodidad del usuario, sino  
que proporciona una absorbencia de agua adecuada que es también  
10. importante para la comodidad en prendas interiores y prendas se-  
mejantes.

Según el presente invento, es importante que el ace-  
tato de polivinilo saponificado que forma el esqueleto de copo-  
límico de injerto, se saponifique hasta el grado de por lo me-  
15. nos 70 moles % y tenga un grado de polimerización del orden de  
aproximadamente 500 a 2500. Los acetatos de polivinilo disponi-  
bles en el comercio tienen el grado necesario de polimerización  
y saponificación, por lo cual son útiles.

La composición de copolímero que forma la cadena se-  
20. cundaria de injerto en el esqueleto de acetato de polivinilo sa-  
ponificado debe tener también la composición específica dada pa-  
ra poder conseguir los resultados apetecibles. El copolímero de  
cadena secundaria se debe derivar de 70 a 92 moles % de acril-  
nitrilo y de 8 a 30 % en peso de un éster de cadena larga insa-  
25. turado. Además, el copolímero de cadena secundaria puede deri-  
varse de 0 a 22 moles %, según sea necesario, de otro monómero  
de vinilo sin efecto perjudicial sobre las propiedades induci-  
das por el esqueleto con su copolímero de cadena secundaria.

Cuando la cantidad de éster de cadena larga insaturado, utiliza-  
30. da para preparar el copolímero de cadena secundaria, es inferior

- a aproximadamente 8 moles %, las características de tacto como la lana no se obtendrán de una forma adecuada, y cuando excede de 30 moles %, la duración se verá reducida y el resultado será un tacto "pegajoso" indeseable. Cuando la cantidad de acrilonitrilo empleada en la preparación del copolímero de cadena secundaria es menor de aproximadamente 70 moles %, la adherencia del polímero de injerto a la fibra será deficiente y la duración inadecuada. Cuando la cantidad de acrilonitrilo excede de aproximadamente 92 moles % se verán perjudicadas las características de tacto como la lana.
- 5.
- 10.

Además de la composición del copolímero de cadena secundaria y polímero esqueleto, es necesario que la relación del copolímero de cadena secundaria al polímero esqueleto sea la relación específica dada del orden de 0,1:1,0 a 0,5:1,0, respectivamente. Si la relación es inferior a la indicada, la mejora en absorbencia de agua será inadecuada. Si la relación es superior a la indicada no se obtendrá el tacto de lana deseado.

15.

Como ésteres de cadena larga insaturados que se pueden utilizar en la preparación del copolímero de cadena secundaria, dos tipos son útiles. Un tipo comprende ésteres de alcoholes superiores de un ácido acrílico y están representados por la estructura  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-\text{COOR}_2$  donde  $\text{R}_1$  es hidrógeno o metilo y  $\text{R}_2$  es un grupo alquilo de 10 a 18 átomos de carbono. Como ejemplos se citan los ésteres de alcoholes undecílico, dodecílico, hexadecílico y octadecílico de ácidos acrílicos y metacrílicos.

20.

25.

30.

El segundo tipo comprende ésteres vinílicos de ácidos grasos superiores y están representados por la estructura  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{COR}_3$  donde  $\text{R}_3$  es un grupo alquilo de 10 a 18 átomos de carbono. Como ejemplos se citan los ésteres de alcohol vinílico de ácidos laurico, palmitico y estéarico. Cuando los grupos alquílicos de

cadena larga de los dos tipos de monómeros tienen menos de aproximadamente 10 átomos de carbono, no se obtienen características suficientes de tacto como la lana. Cuando el grupo alquilo de cadena larga de los dos tipos de monómeros excede de aproximadamente 18, los compuestos resultan difíciles de obtener y de copolimerizar.

5.

Como comonómero opcional que forma el copolímero de cadena secundaria, se pueden utilizar compuestos de insaturación etilénica perfectamente conocidos que se emplean tradicionalmente en copolimerizaciones con acrilonitrilo. Como ejemplos se citan los ácidos insaturados tales como los ácidos acrílico, metacrílico e itacónico y sus sales y ésteres alquílicos o arílicos; derivados de ácidos sulfónicos tales como ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico y ácido estirenosulfónico y sus sales; monómeros neutros tales como acrilamida, estireno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno y metilacrilonitrilo; monómeros básicos tales como vinilpiridina y metacrilato de dimetilaminoetil; y monómeros reticulables tales como N-metilolacrilamida y metacrilato de glicidilo.

10.

15.

20.

La copolimerización de injerto de una mezcla monómera apropiada sobre el esqueleto de acetato de polivinilo saponificado se lleva a cabo según procedimiento clásicos, como pueden ser por ejemplo polimerizaciones en solución, suspensión y emulsión. Es preferible emplear una técnica de polimerización en emulsión puesto que el producto obtenido simplemente se necesita diluir para utilizarse en la modificación de las fibras. El emulsor puede ser de los tipos iniónico o aniónico o una mezcla de los mismos.

25.

30.

El polímero de injerto se puede aplicar a la fibra como una emulsión diluida en agua o como una solución en un di-

- solvente apropiado. La fibra se puede pulverizar, recubrir o impregnar con el polímero de injerto en un medio apropiado, según procedimientos clásicos. En general, es conveniente aplicar aproximadamente del 0,5 al 3,0 % en peso, basado en el peso de la fibra, de copolímero de injerto a la fibra. Fuera de estos límites de uso del polímero de injerto, no se consiguió la combinación conveniente de mejoras en la fibra. El polímero de injerto se puede aplicar a la fibra per se o a productos intermedios, como pueden ser hilados o productos de fibra, por ejemplo prendas.
5. Un procedimiento de preferencia para aplicar el polímero de injerto, es efectuarlo en una fibra en gel-húmeda, hinchada, obtenida por hilatura en húmedo antes de que se aplaste la estructura de la fibra. Por este medio, la penetración del polímero de injerto en el interior del gel-hinchado da lugar a mejores resultados de duración. Así, después que una composición de hilatura de acrilonitrilo se ha extruido en un cuagulante y se ha cuagulado, el polímero de injerto se puede aplicar junto con lavado o estirado o como una fase por separado subsiguiente a la coagulación pero antes del abatimiento de la fibras, o secado inicial que compacta irreversiblemente la estructura del gel-hinchada.
10. Después de tratar la fibra con el polímero de injerto en forma de emulsión o solución, se ajusta la captación de humedad de la fibra para depositar una cantidad de polímero de injerto dentro de los límites específicos y se seca la fibra.
15. Cuando la fibra se ha tratado en estado de gel húmedo hinchado, el secado, que es también necesario para efectuar la compactación, se realiza preferiblemente a una temperatura de unos 90°C. Cuando la fibra compactada o los productos fibrosos se han tratado, el secado se realiza preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 70°C. Según se podrá observar fácilmente, el po
- 20.
- 25.
- 30.

límnero de injerto puede estar presente sobre la fibra como una capa o recubrimiento, como un impregnante uniforme sobre la fibra compactada, o como un impregnante interno resultante del tratamiento de la fibra en el estado de gel húmedo hinchado. El término "llevar", según se emplea en la presente memoria y en las reivindicaciones adjuntas, significa que el substrato fibroso contiene el aditivo de polímero de injerto en una de las formas descritas.

5.

El substrato de fibra del presente invento es típicamente una fibra acrílica hilada a partir de un polímero de acrilonitrilo que contiene por lo menos un 70% en peso de acrilonitrilo y el resto de uno o más monómeros con insaturación monocetilénica copolimerizables con el mismo. Dichos substratos fibrosos son bien conocidos y evidentemente proporcionan una densidad de energía cohesiva apropiada para aglutinar con duración el polímero de injerto.

10.

15.

El invento se ilustra con mayor detalle en los ejemplos que siguen donde todas las partes y porcentajes se dan en peso al menos que se indique específicamente lo contrario.

20.

#### EJEMPLO 1

#### PREPARACION DEL POLIMERO DE INJERTO

Un acetato de polivinilo que tenía un grado de saponificación de 77,6 moles % y un grado de polimerización de 1200 se empleó como polímero esqueleto. A 48 partes de agua, se añadieron 2 partes del acetato de polivinilo saponificado para formar una solución que se etiquetó como componente A.

25.

Una mezcla de 5 partes de acrilato octadecílico y 5 partes de acrilonitrilo se añadieron gota a gota a 40 partes de una solución acuosa de lauril sulfato sódico al 2%, con agitación a gran velocidad, para formar una emulsión de monómero que se e-

30.

tiquetó como componente B.

- Los componentes A y B se añadieron en un matraz de polimerización apropiado mantenido a una temperatura de 40°C. Se añadió persulfato potásico, 0,1 partes disuelta en una pequeña cantidad de agua, como iniciador, mientras se hacía fluir gas nitrógeno en el matraz. Además se añadió 0,1 partes de persulfato potásico, como anteriormente, a intervalos de una hora en un total de 3 adiciones subsiguientes, v.g, un total de 0,4 partes. Los componentes se mantuvieron en condiciones de polimerización durante 6 horas. Se obtuvo un polímero con un rendimiento de aproximadamente un 95% y una eficacia de injerto del 75%.

#### TRATAMIENTO DE LA FIBRA

- Una muestra de tejido de punto de calcetería, formada a partir de fibra acrílica hilada en húmedo, obtenida de un polímero compuesto por un 90% de acrilonitrilo y un 10% de acrilato de metilo, se sumergió en la emulsión de polímero de injerto obtenida anteriormente. La captación de humedad se ajustó escurriendo el tejido de punto para conseguir un 1% de polímero de injerto basado en el peso de la fibra seca. El tejido de punto tratado se secó a 100°C por espacio de tres minutos.

- La muestra tratada seca se lavó en una máquina lavadora doméstica y se valoraron con sus características de tacto y absorbencia de agua. La muestra tenía un tacto de lana francamente deseable. La absorbencia de agua se midió según el método japonés indicado como JIS-I-1079 (1966). En este método la absorción de agua a modo de mecha por la muestra de tela se mide como una longitud en un tiempo especificado. La muestra de este ejemplo mostraba una longitud de absorción de 30 mm después de 30 segundos y 50 mm después de 30 minutos.

30.

#### EJEMPLO A COMPARATIVO

Se preparó un copolímero siguiendo el procedimiento del ejemplo 1 a excepción de que el polímero esqueleto, componente A del ejemplo (1), se omitió. La emulsión de copolímero resultante se aplicó a la fibra acrílica siguiendo el procedimiento del ejemplo (1).

5.

La muestra tratada tenía un tacto de lana esencialmente igual que el de la muestra del ejemplo 1. La longitud de absorción de agua de la muestra tratada, no obstante, fué de 0 después de 30 segundos y de menos de 5 mm después de 3 minutos.

10.

Una comparación de los resultados del ejemplo 1 y del ejemplo comparativo A indican las ventajas que ofrece el copolímero de injerto para aumentar la absorbencia de agua.

#### EJEMPLO 2

##### PREPARACION DE POLIMERO DE INJERTO

15.

Se siguió el procedimiento del ejemplo 1 en cada detalle de material a excepción de que el acetato de polivinilo se saponificó completamente, v.g. se empleó un polímero de alcohol polivinílico. El rendimiento de polímero de injerto fué del 94% y la eficacia de injerto fué del 90%.

20.

##### TRATAMIENTO DE LA FIBRA

Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, a excepción de que el polímero de injerto de este ejemplo se aplicó a la fibra en estado de gel húmedo hinchado inmediatamente después del lavado. La fibra en estado de gel húmedo hinchado se introdujo en un baño separado que contenía una cantidad suficiente de polímero de injerto para aplicar un 1% del mismo en la fibra en estado de gel húmedo, tomando como base el peso en seco.

25.

30.

La fibra resultante hiló, se tiñó y se utilizó para la fabricación de tejidos de punto de calcetería. La muestra de

tejido de punto tenía un tacto de lana deseable y longitud de absorción de agua de 42 mm después de 30 segundos y de 70 mm después de 3 minutos. El tacto y la absorbencia de agua permanecieron prácticamente sin cambiar después de un total de tres lavados.

5.

EJEMPLO COMPARATIVO B

Se trató una fibra en estado de gel húmedo hinchada como en el ejemplo 2, a excepción de que se empleó el copolímero del ejemplo comparativo A.

10.

Una muestra de tejido de punto, como en el ejemplo 2, tenía un tacto de lana deseable y absorbencia de agua de tan solo 2 mm después de 30 segundos y 8 mm después de 3 minutos.

EJEMPLO 3

La fibra tratada obtenida por el procedimiento descrito en el ejemplo 2 se hiló y se tejió para la confección de prendas íntimas. Un cuadro de probadoras de las prendas íntimas dieron todas ellas informes de comodidad y absorción de la perspiración ideales.

15.

EJEMPLO COMPARATIVO C

La fibra tratada obtenida por el procedimiento descrito en el ejemplo comparativo B se hiló y se tejió para la confección de prendas íntimas femeninas.

20.

Un cuadro de probadoras de las prendas íntimas dieron todas ellas informes de incomodidad debido al tacto y carencia de absorbencia.

25.

EJEMPLO 4

Se preparó una serie de copolímeros de injerto según el procedimiento del ejemplo 1. El polímero esqueleto era un acetato de polivinilo saponificado hasta un grado de 85 moles % y que tenía un grado polimerización de 1000. El copolímero

30.

ro de injerto contenía 86 moles % de acrilonitrilo y 14 moles % de acrilato de octadecilo. En la serie, la relación de copolímero de injerto a polímero esqueleto fué variable.

5. Los polímeros de injerto obtenidos se evaluaron sobre tejidos de punto de calcetería, como en el ejemplo 1. Las diversas relaciones de copolímero de injerto a polímero esqueleto estudiadas y los resultados obtenidos de la evaluación de los tejidos de punto de calcetería tratados con los polímeros de injerto se expone en la tabla 1.

10.

(1) TABLA I

(2) EFEECTO DE LA RELACION DE INJERTO SOBRE LAS PROPIEDADES DEL TEJIDO DE PUNTO TRATADO

15.	(3) Relación de polímero esqueleto a copolímero de injerto	0,05:1	0,1:1	0,3:1	0,5:1	0,6:1
	(4) <u>PROPIEDADES RELATIVAS DEL TEJIDO DE PUNTO TRATADO</u>					
20.	(5) Características de tacto de lana	(6)	(6)	(6)	(6)	(7)
		Elevadas-	Elevadas-	Elevadas-	Elevadas-	Deficientes
25.	(8) Absorbencia de agua	(9)	(6)	(6)	(6)	(6)
		Baja	Elevadas-	Elevadas-	Elevadas-	Elevadas-
30.		(10)		(11)		(10)
		Comparativo ←	Este invento		→	Comparativo

NOTA  
=====

Descrita suficientemente la naturaleza del invento,

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 tres solicitudes de patente presentadas en EE.UU.

5. de A. con el No. y fecha: SHO 47-95597 de 22 de septiembre de 1.972, acogiéndose 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 PRODUCIR FIBRAS ACRILICAS CON CARACTERISTICAS MEJORADAS DE ABSORBENCIA Y DE TACTO DE LANA; caracterizándose por lo siguiente:
10. 1.- Procedimiento para producir fibras acrílicas con características mejoradas de absorbencia y de tacto de lana, caracterizándose porque comprende aplicar a un substrato fibroso un polímero de acrilonitrilo de por lo menos un 70% en peso de acrilonitrilo y el resto de uno o más monómeros copolimerizables con el mismo; 0,5 a 3,0% de peso aproximadamente, basado en el peso de dicho substrato, de un polímero de injerto que comprende un esqueleto de un acetato de polivinilo saponificado por lo menos hasta 70 moles % y que tiene un grado de polimerización del orden de 500 a 2500 aproximadamente; y un copolímero de cadena secundaria constituido de aproximadamente 70 a 92 moles % de acrilonitrilo, de aproximadamente 8 a 30 moles % de un éster de cadena larga insaturado que tiene una estructura elegida entre  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)\text{COOR}_2$  y  $\text{CH}_2=\text{CHOCOR}_3$ , donde  $\text{R}_1$  es hidrógeno o metilo y  $\text{R}_2$  y  $\text{R}_3$  se eligen individualmente entre grupos alquilo de 10 a 18 átomos de carbono, y de aproximadamente 0 a 22 moles % de otro monómero de vinilo copolimerizable con el mismo; siendo la relación de polímero esqueleto a copolímero de cadena secundaria del
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

orden de 0,1:1 a 0,5:1 aproximadamente; y secar después dicho substrato.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero de injerto se aplica al substrato fibroso, mientras éste se encuentra en estado de gel húmedo hinchado.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero de injerto tiene la forma de una emulsión.

10. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el substrato fibroso comprende un polímero de acrilonitrilo del 90% en peso de acrilonitrilo y el 10% en peso de acrilato de metilo.

15. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el éster de cadena larga insaturado es acrilato de octadecilo.

6.- Procedimiento para producir fibras acrílicas con características mejoradas de absorbencia y de tacto de lana, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 10 DIC. 1972

AMERICAN CYANAMID COMPANY.

L. GOMEZ ACEBO Y MOJER  
E. G. Fernández L. G. Fernández