



427417

PATENTE DE INVENCION

Le A 15 095-Sp.

F.C. 3-2-76

D OIF

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE FIBRAS Y PELICULAS,  
LIBRES DE OCLUSIONES, A PARTIR DE SOLUCIONES DE COPOLIMEROS  
DE ACRILONITRILLO.-

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

El objeto de la invención es un procedimiento para preparar filamentos y películas libres de oclusiones, obtenidas a partir de una mezcla polímera de un copolímero de acrilonitrilo con un polímero obtenido por reacción polímero-análoga de poliácridatos de alquilo  $C_1-C_4$  con

5.

27417

- 2 -



dimetilamina.

5. Las películas, filamentos e hilos obtenidos de polímeros acrílicos y modacrílicos pierden frecuentemente su brillo y aparecen mates cuando se ponen en contacto con agua caliente o vapor de agua a temperatura elevada. Esto sucede especialmente en los materiales fibrosos obtenidos de copolímeros de acrilonitrilo/cloruro de vinilideno, de acrilonitrilo/cloruro de vinilo y de acrilonitrilo/bromuro de vinilo, que son importantes para la fabricación de artículos de difícil inflamación. El efecto mate indeseado es producido por pequeños huecos, así llamadas oclusiones, que se desarrollan en el interior de los cuerpos conformados bajo las condiciones externas mencionadas.

10. Los artículos conformados tales como hilos se someten forzosamente durante los procesos de elaboración a los efectos del agua caliente o del vapor de agua, por ejemplo, los filamentos al ser estirados y rizados, los hilos obtenidos de ellos, por ejemplo, durante los procesos de teñido, y los tejidos terminados durante el lavado y planchado. El efecto mate provocado por las oclusiones es incontrolable y evidentemente depende en gran escala de las condiciones exteriores, es decir, de la intensidad y de la temperatura con la cual actúa el agua, de manera que las piezas fabricadas de los hilos o películas muestran un aspecto muy desigual.

15. Se ha descubierto ahora que en los filamentos o películas de copolímeros del acrilonitrilo con un 20 - 80 % de cloruro de vinilideno y/o cloruro de vinilo y/o bromuro de vinilo se puede reducir considerablemente la formación de oclusiones, o también evitarla totalmente, si a las solu-
- 20.
- 25.
- 30.



- ciones de hilado de los copolímeros de acrilonitrilo y disolventes orgánicos se agregan polímeros que contienen N,N-dimetilacrilamida, que se obtienen por reacción polímero-análoga de poliacrilatos, especialmente de poliacrilato de metilo con dimetilamina. Estos aditivos de efecto estabilizador del brillo, caracterizables por su procedimiento de obtención y su contenido en unidades de N,N-dimetilacrilamida con las concentraciones límites  $\geq 90$  moles-% y  $\leq 99$  moles-% desarrollan su eficacia cuando se mezclan con los polímeros de acrilonitrilo formadores de las películas y fibras en una cantidad de un 2 - 20 % en peso.

- El objeto de la invención es, por lo tanto, la producción de fibras y películas de mezclas de polímero, libres de oclusiones, compuestas de una mezcla de
15. a) 90 - 98 % en peso de un copolímero del acrilonitrilo con un 20 - 80 % en peso de cloruro de vinilideno y/o cloruro de vinilo y/o bromuro de vinilo y, en caso dado, con hasta un 5 % en peso de un monómero con grupos funcionales, ácidos y/o básicos, y
20. b) 2 - 20 % en peso de un polímero conteniendo unidades de N,N-dimetilacrilamida que se obtiene por reacción polímero-análoga de poliacrilatos, preferentemente de poliacrilato de metilo, con dimetilamina, con proporciones en amida de  $\geq 90$  y  $\leq 99$  moles-%.

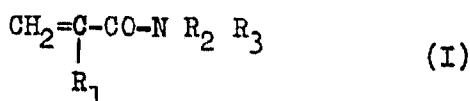
25. El peso molecular de los copolímeros que contienen amida, agregados según la presente invención, puede oscilar entre amplios límites. Por lo general tienen eficacia los polímeros con valores K (según H. Fikentscher, Cellulosechemie 13 (1.932), página 58) entre 10 y 100. Especialmente favorables son los polímeros con un valor K de 30 - 80.
- 30.

427417.

- 4 -



- La cantidad adicional que produce una suficiente estabilización del brillo del material básico a), formador de películas y fibras, depende solo en reducida escala de su composición, pero es determinado sin embargo, en forma decisiva porque el contenido en N,N-dimetilacrilamida del componente adicional polímero b); la proporción necesaria será por lo tanto menor contra mayor sea el contenido en agrupaciones de N,N-dimetilacrilamida en el polímero. Mediante una forma especial de llevar la reacción de los ésteres de ácido poliacrílico con la dimetilamina se logra la obtención de polímeros con contenidos en amida > 90 moles-% que en su efecto estabilizador son extraordinariamente efectivos ya con proporciones de adición relativamente reducidas. En la mayoría de los casos es posible obtener filamentos y películas libres de oclusiones con aditivos de un 2 - 10 % en peso. Como disolventes orgánicos adecuados, que se pueden emplear en la obtención de las soluciones de hilado de las mezclas de la presente invención, sean mencionados los disolventes polares usuales para el poliácridonitrilo, tales como dimetilformamida, dimetilacetamida, etilencarbonato,  $\gamma$ -butirolactona, sulfoxido dimetílico, hexametil-fosforotriamida; adicionalmente entran también en consideración como disolventes, por ejemplo, acetona, ciclohexanona y tetrahidrofurano.
- Ya es conocido que mediante la adición de 5 - 30 partes en peso de un homopolímero de una (met)acrilamida de fórmula general:



- en la que R significa hidrógeno y CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> significan hi-



- drógeno o alquilo  $C_1-C_6$ , o bién mediante adición de como mínimo copolímeros al 50 % de tales (met)acrilamidas a 70 - 95 partes en peso de copolímeros del acrilonitrilo con cloruro de vinilideno o bién cloruro de vinilo, se mejora la hidrofilia y la entintabilidad de los hilos y fibras de tales mezclas de polímero. Un efecto estabilizador del brillo de estos polímeros, que contienen amida, es decir, la eliminación de la desventajosa formación de oclusiones en el tratamiento de las películas e hilos de polímeros modacrílicos con agua caliente o vapor de agua, no se menciona en la publicación alemana DAS 1.059.614 ni tampoco se logra en forma alguna con la mayoría de los polímeros que contienen amidas descritos, sino que es característico para los homopolímeros de dimetilacrilamida y algunos copolímeros especiales de dimetilacrilamida.
- 5.
- 10.
- 15.

- Tampoco los polímeros de injerto, por ejemplo, de acrilonitrilo y acrilamidas, dan como tales, o bién como aditivo a los polímeros de acrilonitrilo formadores de fibras, el suficiente efecto técnico que se logra según la presente invención mediante la adición de copolímeros de N,N-dimetilacrilamida obtenidos por reacción polímero-análoga. Las películas y los hilos de mezclas de polímero correspondientes a la presente invención se diferencian de las películas e hilos de los polímeros conocidos fundamentalmente en que las películas e hilos de la presente invención se componen de mezclas de polímeros que no contienen ningún polímero de injerto.
- 20.
- 25.

- Asimismo, se conoce el emplear los homo- o bién copolímeros de la N,N-dimetilacrilamida con 0 - 80 moles-% de acrilonitrilo como aditivos de efecto estabilizador del bri-
- 30.



- llo para los copolímeros de acrilonitrilo con un 20 - 80 % en peso de cloruro de vinilideno y/o cloruro de vinilo, señalándose su eficacia específica dentro del grupo de los polímeros que contienen (met)acrilamidas, N-mono- o disustituidas.
5. Se ha descubierto ahora que también otros copolímeros de la N,N-dimetilacrilamida, ante todo aquellos materiales obtenidos por copolimerización con ésteres del ácido (met)acrílico, suministran películas e hilos libres de oclusiones si se mezclan en mayores concentraciones al material básico formador de películas o de fibras. Así se puede lograr una estabilización del brillo con copolímeros de N,N-dimetilacrilamida/acrilato de metilo que contienen hasta 95 moles-% de componente amida, si la cantidad adicionada asciende como mínimo a un 12 % en peso.
- 10.
15. Era sorprendente que los polímeros que se obtienen por reacción polímero-análoga de ésteres del ácido poliacrílico, especialmente de poliacrilatos de metilo, con dimetilamina, con contenido en amida comprable, ya en una concentración considerablemente inferior produjeran la estabilización de brillo deseada. Frecuentemente son suficientes un 2 - 10 % en peso.
20. Los polímeros obtenidos por copolimerización de N,N-dimetilacrilamida y acrilato de metilo se diferencian de los correspondientes productos reaccionados en forma polímero-análoga con igual contenido medio de amida, en su unidad química.
25. Como demuestran los ensayos de fraccionamiento, los productos de reacción polímeros de poliacrilatos y dimetilamina poseen una unidad química inferior: el contenido en amida en las fracciones de mayor peso molecular disminuye claramente en comparación con el contenido medio, es decir, el grado de reacción de las proporciones de éster de ácido poliacrílico
- 30.



- de mayor peso molecular es apreciadamente inferior. Una composición de polímero de éstas no se puede ajustar por copolimerización de los monómeros según los procedimientos usuales. Esto tampoco se busca por lo general, pero en el presente caso se ha de considerar como favorable pués de esta manera se pueden obtener películas e hilos libres de oclusiones ya con cantidades adicionales esencialmente inferiores.
- 5.
- La entintabilidad, frecuentemente no suficiente de los hilos y películas reivindicados, se puede lograr en forma conocida, en el material básico presente, mediante copolimerización de cantidades más reducidas, por lo general un 1 - 3 %, en peso, de un monómero con grupos ácidos o básicos, por ejemplo, ácido estirenosulfónico, una disulfonimida, una vinilpiridina o una sulfobetaina.
- 10.
- No se aprecia ninguna influenciación desventajosa de las propiedades de las películas y de las fibras, por ejemplo, un encogimiento mayor o una ininflamabilidad más reducida de los materiales, debido a la mezcla de los copolímeros de N,N-dimetilacrilamida obtenidos por la mezcla de reacción polímero-análoga, lo que se ha de considerar como ulterior ventaja en el procedimiento de la presente aplicación para la obtención de películas e hilos libres de oclusiones. La comprobación de los polímeros que contienen N,N-dimetilacrilamida en su eficacia contra la formación de oclusiones se puede realizar en materiales de película. Las etapas de tratamiento ulterior a realizar en la obtención de fibras se simulan ampliamente en el ensayo a continuación:
- 15.
- 20.
- 25.
1. Formación de película de solución de dimetilformamida (50°C).
  2. Alargamiento del material de película en agua hirviendo en una proporción 1 : 4.
- 30.

427417

- 8 -



3. Hervor de la tira de película, tensada sobre un marco, en agua hirviendo (1 hora).

4. Secado de las tiras de prueba a 50°C (1 hora).

5. Tratamiento térmico de las tiras de película a 140°C (20 minutos).

6. Hervor de las películas en agua hirviendo (1 hora).

7. Secado de las tiras de película a 50°C (30 minutos).

Los materiales de película estables al brillo no deben de mostrar después de estas 2 últimas etapas de tratamiento (6 y 7) ningún enturbiamiento y deben aparecer claramente transparentes y brillantes. La calidad de la película se enjuicia según una escala arbitraria en la que 0 significa que no hay ningún enturbiamiento visible, implicado por oclusiones, 8 un enturbiamiento muy fuerte producido por numerosas oclusiones.

NOTA

aspecto de las muestras de película

|   |  |
|---|--|
| 8 | fuertemente blanca sin brillo                                |
| 7 | blanca sin brillo  |
| 6 | débilmente blanca sin brillo                                 |
| 5 | transparente, aún turbia, pero sin brillo                    |
| 4 | transparente, aún débilmente enturbiada con reducido brillo. |
| 3 | casi clara, con reducido brillo                              |
| 2 | casi clara, brillante.                                       |
| 1 | clara, brillante   |
| 0 | clara con alto brillo.                                       |

Los valores K de los polímeros mencionados de los ejemplos a continuación se determinaron a 25°C en solución al 0,5 % de dimetilformamida según Fikentscher, Cellulosechemie 13 (1.932), página 58.

427417



Ejemplo 1

Obtención de un copolímero de N,N-dimetilacrilamida mediante reacción polímero-análoga (componente adicional A)

5. Un autoclave de acero inoxidable de 100 litros de capacidad se carga con 60 kg de una solución al 5 % anhidro de poliacrilato de metilo (valor K 70) en dimetilformamida. A 190°C y una velocidad de agitación de 60 rpm se bombean en forma continua 9,4 kg = 13,5 l de dimetilamina (2,0 moles-equivalentes). Velocidad de dosificación: 4,5 l/hora.

10. Duración de la dosificación: 3,0 horas

15. Seguidamente se mantiene el preparado de reacción durante otras 5 horas a 190°C. Después de un periodo de enfriamiento se pudieron retirar los componentes amínicos presentes en la mezcla de reacción por destilación y/o mediante un tratamiento con un intercambiador de iones ácido. El producto de reacción polímero con un valor K de 68,5 contiene 92,5 moles-% de N,N-dimetilacrilamida.

Ejemplo 2

20. Obtención de un copolímero de N,N-dimetilacrilamida mediante reacción polímero-análoga (componente adicional B)

25. Un autoclave de acero inoxidable de 100 litros de capacidad, provisto de agitador, se alimenta con 60 kg de una solución al 15%, anhidro, de poliacrilato de metilo (valor K 70) en dimetilformamida. A 190°C y una velocidad de agitación de 60 rpm se bombean en forma continua en el aparato herméticamente cerrado 6,6 kg  $\hat{=}$  9,7 litros de dimetilamina (1,4 mol-equivalentes).

Velocidad de dosificación: 4,85 l/hora.

Duración de la dosificación: 2,0 horas.

30. El preparado de reacción se mantiene entonces duran-

427417

- 10 -



- te 3,5 horas 190°C. Después de este periodo de tiempo se des-  
tensa lentamente a 160°C para expulsar las cantidades princi-  
pales de los componentes amínicos presentes en la mezcla de  
reacción. A 190°C se vuelven a impulsar 4,7 kg de dimetilami-  
na (1 mol-equivalente) y la reacción polímero-análoga se conti-  
núa durante 3,5 horas. Después de enfriar se puede liberar el  
preparado de reacción de la amina por destilación y/o por tra-  
tamiento por un intercambiador de iones ácido. El producto de  
reacción polímero con un valor K de 61,5 contiene 98,0 moles-%  
de N,N-dimetilacrilamida.

### Ejemplo 3

- De las siguientes mezclas de polímero, compuestas  
de un copolímero C con un 60 % en peso de acrilonitrilo, 38 %  
en peso de cloruro de vinilideno y 2 % en peso de Na-metalilsulfo-  
nato con un valor K de 78,5, así como los componentes adicio-  
nales A y B obtenidos según el ejemplo 1, o bién según el  
ejemplo 2, se prepararon soluciones al 10 % en dimetilformami-  
da.

| Componente A | Componente B | Componente C |
|--------------|--------------|--------------|
| [% en peso]  | [% en peso]  | [% en peso]  |
| I -          | -            | 100,0        |
| II 2,5       | -            | 97,5         |
| III 5,0      | -            | 95,0         |
| IV 7,5       | -            | 92,5         |
| V 10,0       | -            | 90,0         |
| VI -         | 2,5          | 97,5         |
| VII -        | 5,0          | 95,0         |
| VIII -       | 7,5          | 92,5         |
| IX -         | 10,0         | 90,0         |



Según el método de comprobación explicado en las páginas 7 y 8 se determina el efecto estabilizador del brillo de los componentes A y B. Del aspecto de las tiras de películas se puede enjuiciar después de las distintas etapas de tratamiento como siguen.

5.

|     | <u>Películas hervidas 1 hora</u> |               |   | <u>Películas después del tratamiento térmico</u> |               |               |
|-----|----------------------------------|---------------|---|--|---------------|---------------|
|     | <u>húmeda</u>                    | <u>secada</u> | <u>Tratamiento térmicamente a 150°C</u> | <u>hervor durante 1 hora</u>                     | <u>húmedo</u> | <u>secado</u> |
| 10. |                                  |               |   |  |               |               |
|     | I                                | 7             | 7                                       | 5  | 7             | 7             |
|     | II                               | 7             | 7                                       | 5  | 6             | 6             |
|     | III                              | 7             | 6                                       | 4  | 5             | 5             |
|     | IV                               | 4             | 3                                       | 1  | 2             | 2             |
| 15. | V                                | 2             | 2                                       | 0  | 1             | 0             |
|     | VI                               | 7             | 7                                       | 4  | 4             | 4             |
|     | VII                              | 5             | 4                                       | 2  | 2             | 2             |
|     | VIII                             | 4             | 3                                       | 1  | 1             | 1             |
|     | IX                               | 2             | 1                                       | 0  | 0             | 0             |
| 20. |                                  |               |   |  |               |               |

Las películas, libres de oclusiones, se pueden obtener con un 7,5 % en peso del componente adicional polímero A o bien con un 5 % en peso del componente B.

25.

Ejemplo 4

De un copolímero obtenido por polimerización en emulsión de un 55 % en peso de cloruro de vinilo, un 45 % en peso de acrilonitrilo con un valor K de 68 se preparan soluciones al 10 % en dimetilformamida sin y con aditivo de un 5, 7,5, 10 y 15 % en peso del polímero A obtenido según el ejem-

30.

427417

- 12 -



plo 1. La calidad de las películas preparadas de estas soluciones se enjuicia después de realizar el método de ensayo explicado en las páginas 7 y 8 como sigue:

| 5.  | <u>Aditivo A</u><br>[ % en peso ] | <u>Películas hervidas</u><br>1 hora |               | <u>Tratamiento</u><br><u>térmico</u><br>a 140°C | <u>Películas después</u><br><u>del tratamiento</u><br><u>térmico</u> |               |
|-----|-----------------------------------|-------------------------------------|---------------|---|--|---------------|
|     |                                   | <u>húmeda</u>                       | <u>secada</u> |   | <u>hervor durante 1 h.</u>   |               |
|     |                                   |                                     |               |   | <u>húmeda</u>  | <u>secada</u> |
|     | sin                               | 6                                   | 6             | 4   | 5  | 5             |
| 10. | 5,0                               | 6                                   | 6             | 3   | 4  | 5             |
|     | 7,5                               | 5                                   | 5             | 3   | 3  | 3             |
|     | 10,0                              | 4                                   | 4             | 1   | 2  | 2             |
|     | 15,0                              | 3                                   | 2             | 0   | 1  | 1             |

15. Ejemplo 5

De un copolímero de 64,0 % en peso de acrilonitrilo, 33,8 % en peso de cloruro de vinilideno y 2,2 % en peso de Na-metalilsulfonato con un valor K de 72,1, así como el polímero A, obtenido según el ejemplo 1, con un 94,0 % en peso de N,N-dimetilacrilamida y un valor K de 68,5 se preparó en dimetilformamida una solución de hilado al 37%, ascendiendo la proporción del componente adicional A a un 10 % en peso, referido a la proporción del polímero básico.

25. Esta solución se hiló según el procedimiento de hilado en seco usual a través de una tobera de 180 agujeros (0,25 mm de diámetro de agujero) en una cuba de hilado calentada 165°C, a hilos con un título de hilado individual de 9,7 dtex y una velocidad de extracción de 200 m/min. Una parte de los hilos obtenidos se estiró en agua de 98°C en proporción 1 : 3,6, 30. se lavó en un baño de lavado de unos 80°C hasta estar amplia-



mente libre de disolvente, se preparó y a continuación se secó en un secador de aire caliente a 150°C bajo tensión (muestra 1). La restante parte de los hilos de arriba se estiró en agua hirviendo en proporción 1 : 4,5, se lavó, preparó y se secó en

5. secador de aire caliente a 150°C permitiéndose en el secador un encogimiento de los hilos de un 20 % (muestra 2). Seguidamente se rizaron los hilos obtenidos según ambos procedimientos, se cortaron y se fijaron en vapor de 104°C. Según los dos procedimientos descritos se hilaron de una solución de hilado al 37%,

10. que se componía exclusivamente de acrilonitrilo/cloruro de vinilideno, para fines comparativos y se sometió al mismo tratamiento y ulterior (muestras 3 y 4). En los 4 ensayos se obtuvieron hilos brillantes de sección redonda.

En las muestras de fibras se efectuaron mediciones

15. de difracción de luz para enjuiciar la estabilidad al brillo. Para determinar el brillo original del hilo o de la fibra se introdujeron 30 mg de fibras cortadas a una longitud de 2 - 3 mm en cubetas y se recubrieron con aceite de inmersión ( $n = 1,516$ ) que tenía aproximadamente el mismo índice de refracción

20. como la fibra para excluir influencias de las estructuras superficiales de las fibras. Después se determinó con una estereolupa con fotocélula contra  $BaSO_4$  como standard (sensibilidad = 1.000) el índice de difracción. Además de la medición de la fibra inicial se efectuó una con fibras que previamente se hirvieron durante 30 minutos, después se exprimieron y se secaron

25. en vacío a 40°C. Un aumento de los índice de difracción muestra la presencia de oclusiones durante el tratamiento en agua hirviendo, por ejemplo, durante el teñido. Las fibras con un índice de difracción inferiores a 10 se pueden considerar como

30. libres de oclusiones.

427417



|     |  | Factores de dispersión<br>de luz |                              |
|-----|--|----------------------------------|------------------------------|
|     |  | Producto de<br>partida           | Después de<br>hervir 30 min. |
| 5.  | <u>Muestra 1</u> estirado 1:3,6                      | 5                                | 0 brillante                  |
|     | <u>Muestra 2</u> estirado 1:4,5, 20% de encogimiento | 6                                | 0 brillante                  |
|     | <u>Muestra 3</u> estirado 1:3,6                      | 6                                | 93 mate                      |
| 10. | <u>Muestra 4</u> estirado 1:4,5, 20% de encogimiento | 10                               | 93 mate                      |

15. La determinación de los índices de dispersión de luz demuestra que solamente los hilos que contienen un 10% del componente adicional A mantienen su brillo, también después de un tratamiento con agua hirviendo.

N O T A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son 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 Alemania, con fecha 20 de Junio de 1.973; bajo número P 23 31 395.3; 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

25. Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE FIBRAS Y PELICULAS, LIBRES DE OCLUSIONES, A PARTIR DE SOLUCIONES DE COPOLIMEROS DE ACRILONITRILO; caracterizándose por lo siguiente:

30.

427417.

- 15 -



5. 1.- Procedimiento para la obtención de fibras y películas, libres de oclusiones, a partir de soluciones de copolímeros de acrilonitrilo, caracterizado porque a) un 80 - 98 % en peso de un copolímero de acrilonitrilo con 20 - 80 % en peso de cloruro de vinilideno y/o cloruro de vinilo y/o bromuro de vinilo y b) un 2 - 20 % en peso de un polímero con un contenido entre  $\geq 90$  y  $\leq 99$  moles-% de unidades N,N-dimetilacrilamida, que se obtiene por reacción polímero-análoga de poliacrilatos con dimetilamina; se disuelven en un disolvente orgánico polar, y la solución se conforma a hilos o películas.-

10. 2.- Procedimiento para la obtención de fibras y películas, libres de oclusiones, a partir de soluciones de copolímeros de acrilonitrilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, - 1 AGO. 1974

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.-

J. GOMEZ ACEVEDO Y CAJAL  
p. p. Firmados: L. García Fernández