

428769

-4 OCT. 1974

P.- 58.236

Case F-2147

In: CI<sup>3</sup> DoJF 8/08

~~DoJF 8/08~~

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de JAPAN EXLAN COMPANY LIMITED

entidad japonesa

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

por: " UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA PREPARAR SOLUCIONES  
DE HILADO ACRILICAS "  
(Clase Internacional D01f)

24.9.74

- 1 -

**POOR  
QUALITY**

Esta invención se refiere a un procedimiento me-  
jorado para preparar disoluciones de hilado acrílicas, y  
más particularmente a un procedimiento para obtener indus-  
trialmente, de modo ventajoso, disoluciones acrílicas de  
5 hilado para producir fibras acrílicas resistentes al fuego,  
sin causar ninguna gelificación ni agregación de las diso-  
luciones de hilado, introduciendo, en una disolución de po-  
límero acrílico obtenida usando como disolvente una disolu-  
ción acuosa concentrada de un tiocianato, una dispersión  
10 acuosa de un polímero o copolímero de un halogenuro de vi-  
nilo o halogenuro de vinilideno (que en adelante se llama-  
rá abreviadamente polímero que contiene halógeno), recu-  
bierto con un agente tensioactivo no iónico y/o poli(alco-  
hol vinílico), y una emulsión obtenida dispersando fina-  
15 mente un compuesto de fosfato orgánico y/o un compuesto  
de fosfonato orgánico, que tiene una acción disolvente,  
hinchante o plastificante sobre el polímero que contiene  
halógeno antes citado, con un agente tensioactivo aniónico  
o un agente tensioactivo no iónico, después de mezclarlas  
20 previamente o separadamente sin premezclarlas, bajo condi-  
ciones específicas empleando un agitador de elevada veloci-  
dad de mezclado.

Las fibras obtenidas a partir de un polímero o co-  
polímero ordinario tienen amplia aplicación para ropa y de-  
25 coración interior, pero carecen esencialmente de resisten-

cia al fuego, y por lo tanto no es deseable emplearlas para usos específicos tales como, por ejemplo, decoración interior, como alfombras y cortinajes, y ropa para niños.

5 Para superar tales defectos de las fibras acrílicas, se ha sugerido ya un procedimiento en el que se copolimeriza un monómero resistente al fuego copolimerizable con acrilonitrilo, un procedimiento en el que se hilan en mezcla un polímero resistente al fuego y un (co)polímero de acrilonitrilo, y un procedimiento en el que se amasa un  
10 agente resistente al fuego en una disolución de hilado que ha de hilarse.

Como ejemplo de uno de los procedimientos más concretos de impartir esta resistencia al fuego, hay un procedimiento para fabricar fibras acrílicas resistentes al fuego  
15 amasando un polvo de un polímero que contiene halógeno, tal como poli(cloruro de vinilo) o poli(cloruro de vinilideno), en una disolución acrílica de hilado que ha de hilarse.

Sin embargo, en un procedimiento convencional para producir fibras acrílicas que contienen un polímero que  
20 tiene halógeno, dispersando partículas de un polímero que contiene halógeno tal como poli(cloruro de vinilo) en una disolución de polímero de acrilonitrilo, preparada usando un disolvente que no puede hinchar ni disolver dicho polímero, e hilando en húmedo la dispersión, al no haber ninguna  
25 compatibilidad en absoluto entre el polímero que con-

tiene halógeno y el polímero de acrilonitrilo, las fibras  
obtenidas tienen muchísimos poros en su interior, y por lo  
tanto son de muy baja resistencia mecánica, pierden la trans  
parencia, se blanquean, causan el fenómeno llamado de des-  
5 vitrificación, y son de calidad muy baja.

Para eliminar estos defectos, en la publicación  
de la Patente Japonesa nº 35974/1971, se sugiere un proce-  
dimiento en el que un polímero que contiene halógeno y un  
compuesto de fosfato de tris(polihaloalcoholo), compatible  
10 con dicho polímero, se dispersan en una disolución acríli-  
ca de hilado preparada empleando una disolución acuosa de  
cloruro de zinc como disolvente, y la dispersión se hila.

No obstante, en una disolución de polímero de acri-  
lonitrilo preparada usando como disolvente una disolución  
15 acuosa concentrada de un tiocianato, que es un electroli-  
to fuerte, y en el caso de que se hagan coexistir unas con  
otras las partículas de polímero que contiene halógeno y  
las partículas del compuesto de fosfato antes citado, las  
partículas respectivas no podrán existir en un estado esta-  
20 ble de modo independiente entre sí, sino que las partículas  
de polímero que contiene halógeno serán hinchadas por el com-  
puesto de fosfato antes citado, y además estas partículas  
hinchadas se agregarán formando bloques, y ésto causa di-  
versos problemas tales como la obstrucción de filtros e hi-  
25 leras en el hilado. Por lo tanto, es muy difícil adoptar el

procedimiento antes citado.

Ahora, como resultado de las difíciles investigaciones realizadas para mejorar estos defectos causados al introducir un polímero que contiene halógeno en fibras acrílicas, usando para producirlas un procedimiento en que se  
5 utiliza como disolvente una disolución acuosa concentrada de un tiocianato, se ha llegado a la presente invención al descubrir el hecho de que un polímero que contiene halógeno puede mezclarse uniformemente con una disolución de hilado de un polímero de acrilonitrilo, sin causar ninguna  
10 gelificación ni agregación, introduciendo una dispersión acuosa de un polímero que contiene halógeno recubierto con un agente tensioactivo no iónico y/o poli(alcohol vinílico), y una emulsión obtenida dispersando finamente un compuesto  
15 de fosfato orgánico y/o un compuesto de fosfonato orgánico con un agente tensioactivo aniónico o un agente tensioactivo no iónico, en una disolución de polímero de acrilonitrilo preparada usando como disolvente una disolución acuosa concentrada de un tiocianato en condiciones específicas, y mezclándolas y agitándolas usando un agitador de alta velocidad  
20 de mezclado.

Un objeto principal de la presente invención es proporcionar un procedimiento mejorado para preparar disoluciones acrílicas de hilado.

25 Otro objeto principal de la presente invención

es proporcionar un procedimiento industrial económico para dispersar fina y uniformemente un polímero que contiene halógeno en una disolución de hilado de polímero de acrilonitrilo.

5. Otros objetos de la presente invención se pondrán de manifiesto en la explicación concreta de la presente invención citada a continuación.

Los objetos antes citados de la presente invención se alcanzan introduciendo y mezclando, en una disolución de polímero de acrilonitrilo obtenida usando como disolvente una disolución acuosa concentrada de un tiocianato,

(a) una dispersión acuosa de un polímero que contiene halógeno recubierto con un agente tensioactivo no iónico y/o poli(alcohol vinílico), y

(b) una emulsión obtenida dispersando finamente un compuesto de fosfato orgánico y/o un compuesto de fosfato orgánico, que tiene cierta acción disolvente, hinchante o plastificante sobre el polímero que contiene halógeno antes citado, con un agente tensioactivo aniónico o un agente tensioactivo no iónico,

después de haberlas mezclado previamente, o por separado sin premezclarlas, en condiciones que satisfacen las fórmulas generales que se dan a continuación:

$$0,1 \leq \frac{P}{H} \leq 1,5$$

$$0,1 \leq \frac{H + P}{A + H + P} \leq 0,6$$

5

$$E/D \leq 0,3$$

(donde P es el peso del compuesto de fosfato orgánico y/o el compuesto de fosfonato orgánico añadido a la disolución de polímero de acrilonitrilo, H es el peso del polímero que contiene halógeno añadido a la disolución de polímero de acrilonitrilo, A es el peso del polímero de acrilonitrilo en la disolución de polímero de acrilonitrilo, E es el peso total de la dispersión acuosa y emulsión antes citadas añadidas a la disolución de polímero de acrilonitrilo, y D es el peso de la disolución de polímero de acrilonitrilo), usando un agitador de alta velocidad de mezclado.

Así, pues, adoptando este procedimiento de la presente invención, un polímero que contiene halógeno puede introducirse fino y uniformemente en una disolución de polímero de acrilonitrilo. Además, en la disolución acrílica de hilado obtenida por medio de la presente invención, los diversos defectos reconocidos en el procedimiento convencional, tales como la gelificación de la disolución de hilado, y la formación de bloques por agregación de las

partículas de polímero que contiene halógeno, quedan todos ellos eliminados. Hilando en húmedo esta disolución de hilado por el procedimiento ordinario, pueden producirse con ventaja industrialmente fibras acrílicas resistentes al fuego, de alta resistencia mecánica, brillo y transparencia, sin causar en absoluto defectos tan graves, en la etapa de producción de fibras, tales como la obstrucción de filtros e hileras y rotura de las fibras. Además, como el compuesto de fosfato orgánico y/o el compuesto de fosfonato orgánico que han de usarse en la presente invención contribuye, juntamente con el polímero que contiene halógeno, a la mejora de la resistencia de las fibras al fuego, es posible impartir una resistencia al fuego muy elevada a las fibras acrílicas obtenidas a partir de la disolución acrílica de hilado según la presente invención.

Uno de los aspectos importantes de la presente invención es el descubrimiento de un intervalo específico de las cantidades introducidas del polímero que contiene halógeno y del compuesto orgánico de fosfato y/o compuesto orgánico de fosfonato, tal que sea suficiente para hacer resistentes al fuego a las fibras, sin causar ninguna gelificación ni agregación en relación con la composición de la disolución de hilado.

Es decir, la proporción (P/H) del compuesto de fosfato orgánico y/o compuesto de fosfonato orgánico al polí-

mero que contiene halógeno en las fórmulas generales antes indicadas es de 0,1 a 1,5:1. En el caso en que se use compuesto de fosfato orgánico y/o compuesto de fosfonato orgánico por debajo de este intervalo, el polímero que contiene halógeno no será bien plastificado. Y en el caso en que el compuesto antes citado se use por encima de este intervalo, se causarán problemas tales como el hacer muy difícil la dispersión uniforme del polímero que contiene halógeno en la disolución de hilado. En el caso en que se introduzcan el polímero que contiene halógeno y el compuesto de fosfato orgánico y/o compuesto de fosfonato orgánico en una cantidad demasiado pequeña en comparación con la del polímero de acrilonitrilo,  $(H + P)/(A + H + P)$ , no se podrá impartir a las fibras suficiente resistencia al fuego. En caso de introducir una cantidad mayor del polímero que contiene halógeno y del compuesto antes citado, será difícil formar filamentos, y se perderán las excelentes características de las propias fibras acrílicas. Esto no es deseable. Por otro lado, la proporción total E de la dispersión acuosa y emulsión antes citadas que ha de introducirse en la disolución de hilado ha de ser de menos de 30 partes en peso por 100 partes en peso de la disolución de hilado D. Si se sobrepasa dicho valor, la disolución de hilado se gelificará, o se causará la formación de bloques o similar por la agregación de las partículas de polímero que contiene halógeno,

5 haciéndose difícil el obtener una disolución de hilado estable. Así pues, las tres desigualdades indicadas en las fórmulas generales antes descritas tienen ciertas relaciones entre sí. Sólo en el caso de que se satisfagan las tres desigualdades citadas podrán alcanzarse los objetos y efectos determinados en la presente invención.

10 Al mismo tiempo, es deseable preparar la emulsión del compuesto de fosfato orgánico y/o el compuesto de fosfonato orgánico en condiciones que satisfagan las fórmulas generales siguientes:

$$0 < \frac{P}{P + W} \leq 0,5 \quad 0,1 \leq \frac{S}{P} \leq 0,3$$

15 (donde P tiene el mismo significado dado anteriormente, W es el peso de agua y S es el peso del agente tensioactivo empleado para preparar la emulsión). En el caso de desviarse de estas condiciones, será difícil dispersar uniformemente la emulsión en la disolución de hilado.

20 Además, para introducir la dispersión acuosa y emulsión antes citadas, se adopta un procedimiento en el que la dispersión y la emulsión se mezclan previamente antes de su introducción, y después se introducen, o bien un procedimiento en el que se introducen por separado sin ser mezcladas previamente. Se adopta preferiblemente un procedimiento en el que la dispersión acuosa y la emulsión se

25

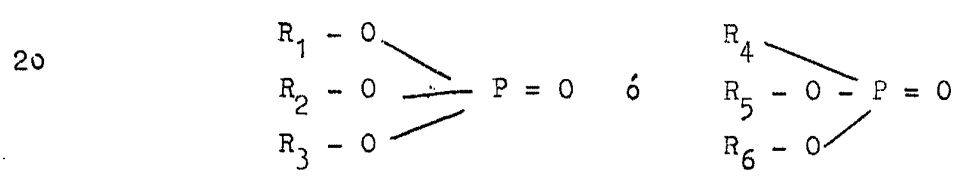
añaden por separado en el orden citado.

5 El polímero o copolímero de halogenuro de vinilo o halogenuro de vinilideno (polímero que contiene halógeno) que ha de introducirse en la disolución de hilado según la invención, es un homopolímero de un halogenuro de vinilo tal como cloruro de vinilo o bromuro de vinilo; un homopolímero de halogenuro de vinilideno tal como cloruro de vinilideno o bromuro de vinilideno; un copolímero del halogenuro de vinilo y halogenuro de vinilideno antes  
10 citados; un halogenuro de vinilo o bromuro de vinilideno; un copolímero de halogenuro de vinilo o halogenuro de vinilideno copolimerizado con menos de aproximadamente 25% de acrilonitrilo, o un compuesto, que se describe más adelante, copolimerizable con acrilonitrilo.

15 El agente tensioactivo no iónico que ha de emplearse para recubrir este polímero que contiene halógeno es de un tipo de alcoholéter de polioxietileno tal como, por ejemplo, éter laurílico de polioxietileno, éter cetílico de polioxietileno, ó éter estearílico de polioxietileno;  
20 de un tipo de éster de ácido graso de polioxietileno tal como, por ejemplo estearato de polioxietileno; del tipo de éter fenílico de polioxietileno tal como, por ejemplo, éter octilfenílico de polioxietileno ó éter nonilfenílico de polioxietileno; de tipo de éter de polioxietilensorbitán-  
25 alcoholo tal como, por ejemplo éter polioxietilensorbitán-

laurílico ó éter polioxietilensorbitan-estearílico; del tipo de éster de ácido graso de polioxietilensorbitán tal como, por ejemplo, monolaurato de polioxietilensorbitán, monoestearato de polioxietilensorbitán o monopalmitato de polioxietilensorbitán. Es preferible particularmente un agente tensioactivo de elevada hidrofiliidad tal que tenga un valor del EHL (equilibrio hidrófilo-lipófilo) de más de 14. El poli(alcohol vinílico) a emplear para el mismo objeto tiene preferiblemente un grado de polimerización de aproximadamente 300 a 2500, y es particularmente preferible un poli(alcohol vinílico) parcialmente saponificado.

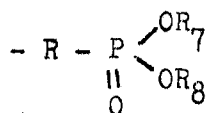
Además, el compuesto de fosfato orgánico y/o compuesto de fosfonato orgánico que ha de añadirse a la disolución de hilado según la presente invención es un compuesto que tiene cierta acción disolvente, hinchante o plastificante sobre el polímero que contiene halógeno antes citado, y concretamente es un compuesto representado por la fórmula general siguiente



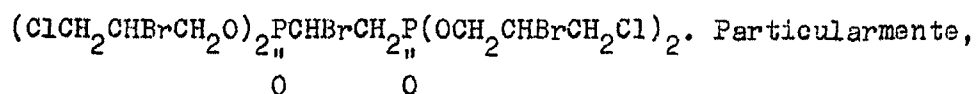
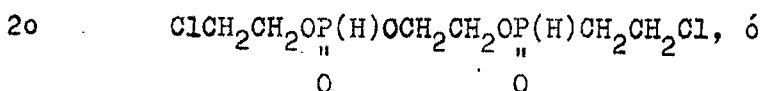
(donde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son, respectivamente, restos orgánicos tales como un grupo alcoholilo, un grupo alquenoilo, un grupo aralcoholilo, un grupo arilo, un grupo arilo

sustituído por alcoholo y un grupo alcoholo sustituido por un átomo de halógeno, pudiendo ser iguales o diferentes, y  $R_4$  puede ser un átomo de hidrógeno o un grupo

5



donde R es un grupo alcoholeno o alcoholeno sustituido por halógeno, y  $R_7$  y  $R_8$  representan, respectivamente, los mismos restos orgánicos que los  $R_1$  a  $R_6$  antes citados) o un condensado de estos compuestos, y es, por ejemplo, fosfato de tributilo, fosfato de trioctilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tribencilo, fosfato de tricresilo, fosfato de tris(2,3-dibromopropilo), fosfato de tris(2,3-dicloropropilo), fosfato de tris(clorobromoetilo), fosfato de tris(bromocloropropilo), fosfato de tris(2-cloroetilo), fosfato de bisdibromopropil-dicloropropilo, fosfato de bisbromocloropropil-bromocloropropilo, fosfonato de bisdibromopropil-dibromopropilo, fosfonato de bis-2-cloroetilvinilo, ó



entre tales fosfatos y fosfonatos, en la presente invención se adopta preferiblemente un compuesto que tiene como sus-

tituyente  $R_1$  a  $R_6$  un resto orgánico que no tiene ningún átomo de halógeno, tal como un grupo alcohol, un grupo alqueno, un grupo aralcohol, un grupo arilo o un grupo arilo sustituido por alcohol, o una mezcla que tiene dicho compuesto como componente principal, y que contiene el otro fosfato y/o fosfonato en pequeña proporción.

El agente tensioactivo aniónico que ha de emplearse en el caso de preparar la emulsión de tal compuesto de fosfato orgánico y/o compuesto de fosfonato orgánico es una mezcla de laurilsulfato de sodio y un agente tensioactivo del tipo de alcohol laurílico, dioctilsulfosuccinato de sodio, diheptilsulfosuccinato de sodio, ó dinonil-sulfosuccinato de sodio. El agente tensioactivo no iónico es una mezcla de un agente tensioactivo no iónico tal como el citado anteriormente y un agente tensioactivo no iónico en el número de polioxietilenos, o una mezcla de un agente tensioactivo no iónico de tipo de monoéster de ácido graso de polioxietilensorbitán.

Además, el polímero de acrilonitrilo que ha de emplearse en la presente invención es un poli(acrilonitrilo) o un copolímero con un compuesto copolimerizable con acrilonitrilo. El compuesto típico que produce un material de polimerización útil para la práctica de la presente invención por copolimerización con acrilonitrilo es un compuesto que tiene un grupo  $CH_2=C=$ . Tales compuestos son, por

ejemplo, acetato de vinilo y propionato de vinilo; cloruro de vinilo, bromuro de vinilo y cloruro de vinilideno; alcohol alílico; acetato de alilo y de metalilo; ácido acrílico y ácido alcoholacrílico, por ejemplo ácido metacrílico y ácido etacrílico, y ésteres y amidas de tales ácidos, por ejemplo acrilatos y metacrilatos de metilo, etilo, pronilo y butilo y acrilamida y metacrilamida, y acrilamidas y metacrilamidas de N-metilo, -etilo, -pronilo y -butilo; metacrilonitrilo; ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico y ácido estirensulfónico y sus sales de sodio y de potasio; y otros muchos compuestos vinílicos, acrílicos y otros compuestos conocidos que tienen un  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{$  que producen un copolímero termoplástico por copolimerización con acrilonitrilo.

Es preferible que la molécula de polímero contenga al menos 70% de acrilonitrilo ligado. Sin embargo, incluso un polímero que contiene acrilonitrilo en una cantidad menor es útil también para uso en la presente invención.

La disolución acuosa concentrada del tiocianato que forma una disolución de hilado según la presente invención disolviendo el polímero de acrilonitrilo, es una disolución acuosa concentrada de tiocianato de sodio, tiocianato de potasio, tiocianato de amonio o tiocianato de calcio.

La disolución de hilado de polímero de acriloni-

trilo obtenida según la presente invención, en la que se dispersan uniformemente la dispersión acuosa del polímero que contiene halógeno y la emulsión del compuesto de fosfato orgánico y/o compuesto de fosfonato orgánico, se transforma en filamentos extruyéndola e introduciéndola a continuación en una disolución coagulante. El dispositivo mezclador que ha de usarse para dispersar fina y uniformemente la dispersión acuosa y la emulsión antes citada en la disolución de hilado, es preferiblemente un agitador de elevada velocidad de mezclado, y es, por ejemplo un agitador del tipo de husillo perforado tal como el que se cita en la Solicitud de Patente Japonesa Nº 42603/1970, presentada por los autores de la presente invención, o un agitador de tipo de alta cizalla comercial (con el que se obtiene una dispersión fina principalmente por la mayor fuerza de cizalla con elevada velocidad de agitación) tal como, por ejemplo, un mezclador "Pipe Line" fabricado por Shimazaki Manufactory Ltd., un "Pipe Line Homomixer" fabricado por Special Mechanical Chemical Industries, Ltd., un "Flomix" fabricado por Nettco Co., EE.UU., un "In-Line Agitador" fabricado por Cheminner Co. EE.UU., un "Mixco Line Blender" fabricado por Mixing Equipment Co., EE.UU., un "Vortex Mixer" fabricado por Ashbrook Co, EE.UU., un "High Shear In-Line Mixer", fabricado por Rietz Mfg. Co., EE.UU., un "In-Line Mixer", fabricado por Gifford-Wood Co. EE.UU. ó un "Recirculating In-

Line Mixer" fabricado por Gabb Special Product Company, EE.UU. En este método el agitador llamado aquí de elevada velocidad de mezcla es un agitador que tiene una capacidad tal de agitación que, si 100 partes en peso de una disolución uniforme azul de 3000 centipoises, obtenida añadiendo una disolución acuosa de yoduro de potasio (260 g de  $I_2$ /litro de  $H_2O$ ) a una disolución acuosa de jalea de mijo, tiene 10 partes en peso de una disolución acuosa que contiene tiosulfato de sodio,  $Na_2S_2O_3$ , que corresponde a 1,4 veces el equivalente al yoduro presente en dicha disolución añadida a la misma, y se agita, el tiempo transcurrido entre el momento en que se añaden y el momento en que se desvanece el azul de dicha disolución pueda ser de menos de 20 segundos. Los ejemplos que se citan a continuación son para explicar mejor la invención, y no para limitar el objeto de la misma. Todas las partes y tantos por ciento que se dan en los ejemplos son en peso, a no ser que se indique otra cosa.

#### Ejemplo 1

Se preparó una dispersión acuosa de poli(cloruro de vinilo), en la que la superficie de las partículas de poli(cloruro de vinilo) estaba recubierta con un agente tensioactivo no iónico, añadiendo 5 partes de éter laurílico de polioxietileno de un valor HLB de 17,6, como agente tensioactivo no iónico, a 500 partes de una emulsión de poli(cloruro de vinilo) (de una concentración de polímero de

30%) de un grado medio de polimerización de 1370, y un diámetro medio de partículas de 0,26 micras, obtenida por polimerización en emulsión.

Después, la dispersión acuosa de poli(cloruro de vinilo) así obtenida se introdujo continuamente, a una proporción de dispersión acuosa/disolución de hilado a 1/10, en una disolución acuosa de tiocianato de sodio al 44% (de una concentración de polímero de 10%) de un copolímero de acrilonitrilo que constaba de 90% de acrilonitrilo y 10% de acrilato de metilo, y se mezcló y agitó usando un "Pipe Line Homomixer" fabricado por Special Mechanical Chemical Industries, Ltd.

Después se preparó una emulsión de tipo O/W (aceite en agua) (30% de fosfato de tricresilo) añadiendo 2 partes de un agente tensioactivo no iónico a una mezcla de monolaurato de sorbitán de un valor EHL de 8,6 y monolaurato de polioxietilen-sorbitán (30) de un valor FHL de 17,0, en una proporción de 1/3 a 10 partes de sulfofosfato de tricresilo, y se añadió continuamente, a una proporción de emulsión/disolución de hilado de 1/20, a la disolución de hilado antes citada, y se mezclaron y agitaron usando un mezclador "Pipe Line Homomixer" fabricado por Special Mechanical Chemical Industries, Ltd., para obtener continuamente y de modo estable una disolución acrílica de hilado en la que estaban fina y uniformemente dispersadas partí-

culas de poli(cloruro de vinilo) y partículas de fosfato de tricresilo. Aunque la disolución de hilado así obtenida se dejó en reposo largo tiempo, no se observó en absoluto ningún fenómeno de gelificación y de formación de bloques causado por la agregación, y la disolución era muy útil como disolución de hilado para producir fibras.

Por otro lado, y como comparación, cuando se añadieron 5 partes de fosfato de tricresilo en lugar de la emulsión antes citada, se confirmó, por observación microscópica, que las partículas de poli(cloruro de vinilo) estaban plastificadas por el fosfato de tricresilo y estaban notablemente agregadas y formando bloques.

#### Ejemplo 2

Se obtuvo una disolución acrílica de hilado por el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto que la dispersión acuosa de poli(cloruro de vinilo) y la emulsión de fosfato de tricresilo se mezclaron previamente y se introdujeron después en la disolución de hilado. En la disolución estable de hilado así obtenida no se causaron en absoluto fenómenos de gelificación y agregación, y las partículas de poli(cloruro de vinilo) y las partículas de fosfato de tricresilo estaban dispersadas uniformemente.

### Ejemplo 3

5 Al preparar una disolución de hilado usando una  
dispersión acuosa de un copolímero de cloruro de vinilo-  
cloruro de vinilideno, en lugar de la dispersión acuosa  
de poli(cloruro de vinilo), en el procedimiento del Ejem-  
plo 1, las partículas de copolímero de cloruro de vini-  
lo-cloruro de vinilideno y las partículas de fosfato de  
10 tricresilo estaban dispersadas de modo fino y uniforme  
en la disolución de hilado estable obtenida.

Adicionalmente, al preparar una disolución acrí-  
lica de hilado por el mismo procedimiento que en el Ejem-  
plo 1, excepto en que se usó fosfato de tributilo en lu-  
15 gar de fosfato de tricresilo, aquél tenía un estado dis-  
persado favorable.

Además, al hacer la misma operación que en el  
Ejemplo 1, usando un agente tensioactivo no iónico de una  
proporción de 1/3 de monopalmitato de sorbitán de EHL 6,7 a  
20 monopalmitato de polioxietilen(30)sorbitán de EHL 17,0,  
a emplear en el caso de preparar una emulsión de fosfato  
de tricresilo, se obtuvieron los mismos resultados que en  
el Ejemplo 1.

### Ejemplo 4

25 Al extraer disoluciones acrílicas de hilado de

diversas composiciones, de proporciones de copolímero de acrilonitrilo/poli(cloruro de vinilo)/fosfato de tricresilo de 100/30/9, 100/30/15, 100/30/21 y 100/30/30, para ser coaguladas en un baño de coagulación de una disolución acuosa de 12% de tiocianato de sodio a 0°C, usando una hilera que tenía 50 orificios de un diámetro de 0,12 mm, y estirarlas hasta el doble de su longitud a temperatura ambiente, lavarlas después con agua, estirarlas después hasta 5 veces su longitud inicial, en agua hirviendo, y secarlas después en una atmósfera a una temperatura seca de 120°C y una temperatura húmeda de 65°C, se obtuvieron varias fibras acrílicas que tenían un brillo, una transparencia y una resistencia al fuego muy favorables.

15

#### REIVINDICACIONES

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:

1ª.- Un procedimiento mejorado para preparar soluciones de hilado acrílicas, caracterizado por introducir y mezclar, en una disolución de polímero de acrilonitrilo

24.9.74

- 21 -

obtenida usando como disolvente una disolución acuosa  
concentrada de un tiocianato, (a) una dispersión acuosa  
de un polímero o copolímero de un halogenuro de vinilo  
o halogenuro de vinilideno (que en adelante se llamará  
5 abreviadamente polímero que contiene halógeno) recubierto  
con un agente tensioactivo no iónico y/o poli(alcohol vi-  
nílico), y (b) una emulsión obtenida dispersando finamente  
un compuesto de fosfato orgánico y/o un compuesto de fos-  
fonato orgánico, que tiene cierta acción disolvente, hin-  
10 chante o plastificante sobre el polímero que contiene ha-  
lógeno antes citado, con un agente tensioactivo aniónico  
o un agente tensioactivo no iónico, después de haberlas  
mezclado previamente, o por separado sin haberlas mezcla-  
do previamente, en condiciones que satisfacen las fórmu-  
15 las generales siguientes

$$0,1 \leq \frac{P}{H} \leq 1,5$$

$$0,1 \leq \frac{H + P}{A + H + P} \leq 0,6$$

$$E/D \leq 0,3$$

(donde P es el peso del compuesto de fosfato orgánico y/o  
el compuesto de fosfonato orgánico añadido a la disolu-  
25 ción de polímero de acrilonitrilo, H es el peso de polí-

mero que contiene halógeno añadido a la disolución de  
polímero de acrilonitrilo, A es el peso del polímero de acri-  
lonitrilo en la disolución de polímero de acrilonitrilo,  
E es el peso total de la dispersión acuosa y la emulsión  
5 antedicha añadidas a la disolución de polímero de acri-  
lonitrilo, y D es el peso de la disolución de polímero  
de acrilonitrilo), usando un agitador de elevada velocidad  
de mezclado.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,  
10 en el que dicho polímero de acrilonitrilo contiene al menos  
aproximadamente 70% de acrilonitrilo, basado en el peso  
total del polímero, y el resto de uno o más comonomeros  
copolimerizables con él.

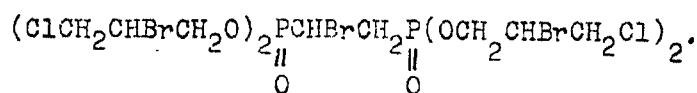
3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,  
15 en el que el polímero que contiene halógeno consta de un  
homopolímero de halogenuro de vinilo, un homopolímero de  
halogenuro de vinilideno, un copolímero de halogenuro de  
vinilo y halogenuro de vinilideno, y un copolímero de ha-  
logenuro de vinilo o halogenuro de vinilideno copolimeri-  
20 zado con no más de 25% de acrilonitrilo y/o un comonomero  
copolimerizable con él.

4ª .- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,  
en el que el polímero que contiene halógeno es poli(cloru-  
ro de vinilo).

25 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,

en el que el polímero que contiene halógeno es un cono-  
límico de cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno.

6ª.- Un procedimiento según la reivindicación  
1ª, en el que dicho compuesto de fosfato orgánico y/o com-  
puesto de fosfonato orgánico está seleccionado del grupo  
que consta de fosfato de tributilo, fosfato de trioctilo,  
fosfato de trifenilo, fosfato de tribencilo, fosfato de  
tricresilo, fosfato de tris(2,3-dibromopropilo), fosfato  
de tris(2,3-dicloropropilo), fosfato de tris(clorobromoeti-  
lo), fosfato de tris(bromocloropropilo), fosfato de tris  
(2-cloroetilo), fosfato de bisdibromopropildicloropropilo,  
fosfato de bisbromocloropropilbromocloropropilo, fosfonato  
de bisdibromopropildibromopropilo, fosfonato de bis-2-clo-  
roetilvinilo,  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{E})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{E})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  y



7ª.- Un procedimiento según la reivindicación  
1ª, en el que el agente tensioactivo no iónico tiene un  
valor EHL de más de 14.

8ª.- Un procedimiento según la reivindicación  
1ª, en el que el poli(alcohol vinílico) tiene un grado de  
polimerización de aproximadamente 300 a 2500.

9ª.- Un procedimiento mejorado para preparar  
soluciones de hilado acrílicas .

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

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

Madrid, - 4 OCT. 1974

P. A.

Fernando de Elizaburu  
Por Poder

24.9.74  
MTR.

- 25 -