

PATENTE DE INVENCION

Le A 16 045- Sp.

Int. Cl. 2: 001F

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE HILOS
DE MÓDACRILO, HILADOS EN SECO.

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

Ya se conoce el mejorar las propiedades caloríficas de las fibras sintéticas mediante la incorporación de grupos afines al colorante. Para esta finalidad se modifica, por ejemplo, la materia prima de las fibras mediante el empleo de sistemas indicadores especiales o mediante la

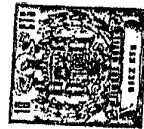


incorporación de comonómeros con grupos afines al colorante o como materia prima para la fibra se emplean mezclas de polímero, donde uno de los componentes contiene los grupos afines a los colorantes en concentraciones más elevadas. Según la patente japonesa 35-22478/1960 se logra, por ejemplo, mediante el empleo de un sistema Redox a base de persulfato amónico, ácido dihidroximaléico y sulfato de hierro-II, que en la copolimerización como grupos finales se formen grupos $-SO_3^-$ o $-O-SO_3^-$.

10 Tales grupos finales le dan a la materia prima de las fibras una afinidad específica a los colorantes básicos. Lo desventajoso en este procedimiento es que, de esta manera, solamente se pueden incorporar cantidades relativamente reducidas de grupos afines a los colorantes en la materia prima
15 de las fibras y que no es posible su teñido con colorantes básicos en tonalidades más profundas. Además, reducidas variaciones en las condiciones de obtención de la materia prima de las fibras, es decir, por ejemplo, en la polimerización, producen grandes variaciones en la distribución del peso molecular y con ello, debido al número modificado de grupos finales,
20 también mayores variaciones en su comportamiento al teñido.

Además, se conoce por la patente canadiense 704 778 la obtención, según el procedimiento de una polimerización en emulsión acuosa, de acrilonitrilo, cloruro de vinilo y compuestos, tales como N-acriloidimetiltaurina, de aquellos polímeros de partida para fibras e hilos de modacrilo, que tienen propiedades colorísticas mejoradas. Lo desventajoso en el procedimiento de la patente canadiense 704 778 es que la transformación en la copolimerización sólo puede alcanzar hasta un
25
30

442637



5 50 % de los comonomeros empleados. Los comonomeros fácilmente
solubles en agua, que contienen grupos ácido sulfónico no vo-
látiles, se pueden recuperar del medio de reacción después de
la copolimerización, contrario a los comonomeros cloruro de
10 vinilo y acrilonitrilo fácilmente volátiles y poco o sólo li-
mitadamente solubles en agua, sólo mediante un procedimiento
muy costoso. La proporción de incorporación de los comonomeros,
tales como acriloldimetiltaurina y metacriloldimetiltaurina es, ba-
jo las condiciones de reacción de la patente canadiense
15 704 778, especialmente debido al bajo nivel de transformación
en la copolimerización, dependiente de la transformación, y
una materia prima para fibras con características colorísti-
cas constantes sólo se puede lograr mediante el empleo de una
dirección y control muy costosos del desarrollo de la reac-
ción.

Por la patente US 3 113.122 se conoce además el me-
jorar la afinidad de los hilos de acrílo o de modacrilo me-
diante la mezcla de copolímeros. Según este procedimiento se
mezcla la materia prima de la fibra, propiamente dicho, que
20 contiene como mínimo un 35 % de acrilonitrilo copolimerizado,
con hasta un 20 % de un copolímero de 60 - 95 % de 2-cianetil
(met)acrilato y 5 - 40 % de un C₁-C₁₂-alquilacrilato o
C₁-C₁₂-alquilmacrilato. Desventajoso para el material para
fibras, obtenido según este procedimiento, es que la velocidad
25 de estirado de los colorantes en general sólo se aumenta me-
diante un aditivo, que bajo las condiciones de teñido actúa
como plastificante y con ello ahueca la estructura de las fi-
bras. Un aumento de la saturación con colorante no se logra
mediante una medida de éstas, es decir, que la intensidad de
30 color máxima, al teñir, se alcanza con relativa facilidad,



pero mediante la adición no se aumenta la cantidad de colorante máxima receptible pues, como es sabido, en general, la cantidad máxima receptible de colorantes básicos o ácidos se determina por la cantidad de grupos aceptores existentes en total. Para los colorantes básicos, por lo tanto, las concentraciones de grupos ácidos en la materia prima de las fibras determinan la máxima recepción de colorante. Mediante los aditivos a la materia prima para las fibras, que actúan como plastificantes, especialmente en las fibras o hilos de modacrilo se logra que se reduzca considerablemente la estabilidad a las dimensiones de los hilos y fibras resultantes, especialmente bajo las condiciones del proceso de teñido. Una buena estabilidad a las dimensiones bajo las condiciones de teñido es, sin embargo, imprescindible para muchas finalidades.

Se ha descubierto ahora que se pueden obtener hilos de modacrilo con propiedades colorísticas mejoradas y estabilidad a las dimensiones suficiente, a partir de copolímeros de acrilonitrilo/cloruro de vinilo, si se hilan mezclas de polímero compuestas de como mínimo un copolímero de acrilonitrilo/cloruro de vinilo y un copolímero conteniendo cloro, que contenga grupos ácido sulfónico o grupos éster de ácido sulfúrico.

El objeto de la invención son, por lo tanto, hilos de modacrilo hilados en seco con propiedades de teñido mejoradas y con estabilidad a las dimensiones suficiente bajo las condiciones de teñido, a partir de mezclas de polímero, que se caracterizan porque se componen como mínimo de un copolímero de acrilonitrilo-cloruro de vinilo y de un copolímero conteniendo cloro y grupos ácido sulfónico o éster de ácido sulfúrico.



Objeto de la invención es, además, un procedimiento para la obtención de hilos de modacrilo con propiedades colorísticas mejoradas y estabilidad a las dimensiones suficiente bajo las condiciones de teñido, de mezclas de polímero, según un procedimiento de hilado en seco, que se caracteriza porque se usan mezclas de polímero de como mínimo un copolímero de acrilonitrilo/cloruro de vinilo y de un copolímero conteniendo cloro y grupos ácido sulfónico o grupos éster de ácido sulfúrico.

Como mínimo un componente de estas mezclas es un copolímero de acrilonitrilo y cloruro de vinilo con un 30 a 70 % en peso, preferentemente un 40 a 65 % en peso de cloruro de vinilo. Productos especialmente utilizables contienen un 55 a 65 % en peso de cloruro de vinilo. Además del copolímero acrilonitrilo/cloruro de vinilo contiene la mezcla de polímero, de la cual se obtienen los hilos de modacrilo según la presente invención, como componente, un copolímero lineal conteniendo cloro, que contiene grupos ácido sulfónico o semiéster de ácido sulfúrico, que se ligan, bien a través de la incorporación de un comonomero correspondiente a través de las valencias principales a la cadena, o que se han introducido por una reacción polímero-análoga en un polímero adecuado.

Los copolímeros, que contienen cloro y grupos ácido sulfónico o grupos de éster ácido sulfúrico, y con los cuales, en el sentido de la presente invención, se logra un efecto técnico utilizable, se obtienen, por ejemplo, si según el procedimiento de una polimerización en solución a temperaturas de 35 a 85°C se efectúa la reacción en disolventes, tales como dimetilformamida, dimetilacetamida o sulfóxido dimetilico. La copolimerización se realiza polimerizando los comonomeros



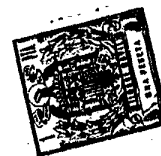
ros empleados en una concentración de un 20 - 40 % bajo la
utilización de formadores de radicales, tales como azodisobu
tironitrilo, o peróxidos, tales como peróxido benzoílico. Co-
mo sistemas iniciadores se han acreditado especialmente en es
5 ta polimerización en solución los sistemas Redox a base de
persulfato y ácido oxálico, o a base de persulfato y compues-
tos tetravalentes del azufre. Asimismo se pueden emplear como
sistemas iniciadores los sistemas Redox, que como agentes de
oxidación contengan hidroperóxidos, tales como hidroperóxido
10 terc.butílico ó H_2O_2 y como agentes de reducción ácidos sulfí-
nicos o aminas.

La composición del aditivo polímero, que contenga
grupos sulfónicos o grupos sulfúricos, depende de distintos
criterios.

15 Por una parte, es necesario que la materia prima
de las fibras, es decir, el copolímero de acrilonitrilo-cloru-
ro de vinilo sea compatible con el aditivo para que se puedan
obtener soluciones de hilado homogéneas. Por otra parte, se
precisa de un contenido mínimo de cloro en el aditivo políme-
20 ro para mantener reducida la combustibilidad de los hilos de
modacrilo.

Se ha demostrado que al emplear cloruro de vinilo
o cloruro de vinilideno se pueden lograr buenos resultados
con contenidos de un 10 a 40 % en peso de comonomero conte-
25 niendo cloro. Preferentemente se seleccionan, sin embargo,
proporciones copolimerizadas de un 15 a 35 % de cloruro de vi-
nilo o cloruro de vinilideno en el copolímero afín a los co-
lorantes.

Un buen efecto técnico con respecto a la compatibili-
30 dad se logra, por lo general, cuando el contenido en azufre



en estos polímeros asciende como mínimo a un 0,6 % en peso. Preferentemente se emplean, sin embargo, polímeros conteniendo más de un 1,0 % de azufre. Resultados especialmente utilizables se logran cuando el componente de mezcla, por una parte, tiene un contenido en azufre lo más alto posible, y, por otra parte, es compatible con él o con los demás componentes de la mezcla de polímero, de manera que de la mezcla se puedan obtener soluciones de hilado utilizables. Resultados correspondientes a las exigencias técnicas se obtienen si los polímeros contienen un 1,5 a 5 % en peso de azufre. Los polímeros o copolímeros con contenidos en azufre mayores son, en la mayoría de los casos, incompatibles con los copolímeros de cloruro de vinilo/acrilonitrilo y como aditivos colorantes polímeros sólo son adecuados en casos especiales.

Para garantizar una compatibilidad óptima del aditivo polímero, afín al colorante, con la materia prima de las fibras, es ventajoso emplear copolímeros, que como componentes adicionales contengan compuestos tales como acrilonitrilo, éster de ácido acrílico, tal como, por ejemplo, acrilato de metilo y acrilato de etilo, acrilamidas, tales como, por ejemplo, acrilamida, N-metilacrilamida, N-terc.butilacrilamida y N,N-dimetilacrilamida, metacrilatos, tales como, por ejemplo, metacrilato de metilo y de etilo, amidas de ácido metacrílico, tales como, por ejemplo, metacrilamida, N-metilmetacrilamida y N,N-dimetilmetacrilamida, ésteres de vinilo, tales como, por ejemplo, acetato de vinilo o estireno. Preferentemente se emplean los aditivos polímeros afines al colorante como copolímeros ternarios de cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno, acrilonitrilo y un comonomero conteniendo grupos ácido sulfónico o semiéster de ácido sulfúrico.



Como comonomeros conteniendo grupos sulfónicos o grupos de éster de ácido sulfúrico son adecuados, por ejemplo, el ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido estirenosulfónico, N-acriloieltaurina, N-metacriloieltaurina, N-acriloíldimetiltaurina o N-metacriloíldimetiltaurina, además; son adecuados el ácido vinilsulfónico y el semiéster del ácido sulfúrico de alcohol alílico, alcohol metálico y de otros compuestos conteniendo grupos hidroxilo etilénicamente insaturados, tales como el semiéster del ácido sulfúrico del etilenglicolacrilato o del etilenglicolmetacrilato.

Los pesos moleculares de los aditivos polímeros afines al colorante pueden oscilar entre amplios límites y no son críticos para el efecto de la presente invención; como, sin embargo, la compatibilidad recíproca de los polímeros en mezclas, en algunos casos, depende del peso molecular de los componentes de la mezcla, es necesario ajustarlos entre sí, no sólo en su contenido en azufre, sino también en su peso molecular entre sí. Por lo general, se pueden utilizar polímeros con un peso molecular entre 500 y 500 000. Preferentemente se emplean copolímeros con pesos moleculares medios desde 2000 hasta 200 000. En muchos casos se ha demostrado que los copolímeros adecuados como aditivos polímeros afines al colorante con contenidos en azufre relativamente altos, por ejemplo, 2 % en peso, son compatibles con copolímeros de acrilonitrilo/cloruro de vinilo, cuando los aditivos polímeros afines al colorante tienen pesos moleculares entre 1000 y 50 000, mejorándose en muchos casos esta compatibilidad según se reduce el peso molecular del aditivo polímero afín al colorante.

La mejora según la presente invención de las propiedades colorísticas de los hilos de modacrilato se logra median-



te la adición del aditivo afín al colorante en tales cantidades a la materia prima de las fibras, de manera que todo el contenido en azufre en la mezcla de polímero se encuentre entre 0,1 y 1 % en peso. Para lograr teñidos igualados con colorantes básicos, es ventajoso ajustar un contenido en azufre de 0,2 a 0,8 %. Con respecto a la solidez a la luz de los teñidos son especialmente ventajosos contenidos en azufre entre un 0,25 y 0,5 %.

Las propiedades colorísticas de los hilos de modacrilo y fibras de modacrilo se definen, en general, por el índice de sumas de fibra S_p y por la velocidad de estirado V como magnitudes características (tal y como se describen en "Textilindustrie" 71, 9/1969, páginas 603-608) al teñir con colorantes básicos. Índices de suma de fibras altos significan aquí una alta concentración en grupos aceptores de colorante dentro de la materia prima para las fibras. Altas velocidades de estirado significan que los grupos aceptores dados se saturan rápidamente con moléculas de colorantes.

Las fibras de modacrilo de la presente invención se pueden teñir en forma igualada en tonalidades intensas con los colorantes básicos usuales. Las tonalidades tales como azul marino y negro se obtienen con unos tiempos de teñido favorables, sin tener que emplear agentes auxiliares de teñido ecológicamente críticos. Resultó sorprendente que en las fibras de modacrilo de la presente invención las solideces a la luz de los teñidos, comparadas con las solideces a la luz de los teñidos en los hilos de modacrilo de materia prima para fibras sin modificar, queden considerablemente mejoradas. Mediante el procedimiento de la presente invención, es decir, mediante la combinación de una materia prima de fibras con



un aditivo polímero, que contenga grupos afines a los colorantes, es decir, "un aditivo polímero afín al colorante" no solamente se logra una mejora en la aplicación de los colorantes básicos, sino también una mejora en la solidez a la luz de los tejidos.

5

Los hilos con las propiedades colorísticas mejoradas se obtienen según un procedimiento de hilado en seco, mediante hilado de las soluciones de las mezclas de polímero. Mientras generalmente los hilos de modacrilo se hilan por hilado de soluciones de las materias primas de las fibras en acetona, en ciclohexanona o en acetonitrilo, el procedimiento de la presente invención es mejor adecuado para la obtención de fibras de modacrilo e hilos de modacrilo a partir de soluciones de las mezclas de polímero en disolventes, tal y como son adecuadas para la obtención de hilos acrílicos; tales disolventes son dimetilformamida, dimetilacetamida, sulfóxido dimetílico, carbonato etilenglicólico, triamida de ácido hexametilfosfórico, tetrametilúrea y las soluciones concentradas de sales inorgánicas, tales como, por ejemplo, rodanuro amónico o cloruro de cinc en agua. Resultados especialmente buenos se logran cuando las mezclas de polímero se disuelven en dimetilformamida o en dimetilacetamida y se hilan según un procedimiento de hilado en seco. Las soluciones de hilado se pueden preparar tanto por disolución de los distintos componentes con un ulterior mezclado de estas soluciones, como también por disolución de los componentes previamente mezclados a temperatura ambiente y/o a temperaturas más elevadas. El proceso de disolución se puede realizar en recipientes dotados de agitadores, en tornillos de disolución de trabajo continuo o en procedimientos de varias etapas. Por ejemplo,

10

15

20

25

30



primeramente se pueden combinar en un tornillo amasador el polímero y el disolvente entre sí y, a continuación, producir en un tornillo de disolución o en una caldera provista de agitadores, a temperatura más elevada, la solución de hilado
5 propiamente dicho. En algunos casos, es necesario tratar las soluciones de hilado durante un período de tiempo más largo a temperaturas altas. Es ventajoso si no se sobrepasan temperaturas de 100°C, preferentemente no se sobrepasan, sin embargo, temperaturas de 80°; resultados especialmente buenos
10 se logran si las temperaturas se mantienen durante el proceso de disolución entre 15° y 60°.

La concentración de la mezcla de polímero en las soluciones de hilado se encuentra, por lo general, entre un 25 y 40 %. Según el peso molecular medio de los componentes
15 se obtiene un desarrollo favorable del hilado bien con las concentraciones mayores o con las concentraciones menores en las soluciones de hilado, seleccionándose preferentemente, sin embargo, concentraciones superiores a un 30 %. Lo más favorable es, en la mayoría de los casos, hilar soluciones al
20 35 - 38 %. La viscosidad de las soluciones de hilado deberá encontrarse entre 700 y 6000 Poise, medido a 20°C, preferentemente entre 2.500 y 4.000 Poise. Desde los grupos de disolución empleados en cada caso se transporta la solución de hilado a través de órganos dosificadores, tales como, por ejemplo,
25 bombas de dosificación y órganos de calentamiento, hacia las toberas de hilado, pudiendo ser ventajoso cuidar, mediante una calefacción acompañante, de que la temperatura de la solución de hilado sea regulada para excluir una gelificación de las soluciones de hilado. Buenos resultados se logran cuando
30 las soluciones de hilado, según la concentración y viscosidad, se mantienen a temperaturas entre 20 y 50°. No se presen



ta ninguna gelificación o disociación de la solución de hilado, tampoco con tiempos de residencia largos. Este efecto sorprendente es una ventaja especial de los disolventes empleados preferentemente según la presente invención, la dimetilacetamida y dimetilformamida, en comparación con los disolventes empleados en general para la disolución de copolímeros conteniendo halógeno, tales como ciclohexanona, acetonitrilo y acetona. Como órganos de dosificación se han acreditado especialmente las bombas de engranaje. A través de órganos de calentamiento, que trabajan en la zona desde 20 a 140°C, se bombea la solución de hilado a través de toberas de hilado, que, por ejemplo, se disponen, como toberas de sombrerete o como toberas anulares, en cubas de hilado calentadas. Las cubas de hilado calentadas se mantienen a temperaturas entre 130 a 190°C, preferentemente 150 a 170°C, y con una corriente de gas caliente, preferentemente una corriente de aire, cuya temperatura se encuentra entre 150 y 220°C, se retira ampliamente el disolvente de los hilos. Resultados de hilado especialmente ventajosos se logran cuando la temperatura del aire alimentado se selecciona de manera que en las proximidades directas de la tobera se midan temperaturas de 170 a 220°. Según el número de agujeros de la tobera, del diámetro de los agujeros; que debiera seleccionarse entre 150 y 300 u, y según la cantidad de la solución de hilado impulsada por unidad de tiempo, se obtienen cables hilados con un título de hilado de 400 a 5000 dtex. El material hilado resultante puede contener aún disolvente y se estira a temperatura más elevada, según procedimientos en sí conocidos, y a continuación se lava, se seca, en caso dado se riza y se corta. El teñido con colorantes catiónicos se efectúa según procedimientos conocidos a temperatura más alta en medio débilmente ácido. La can-



tividad de colorante recogido se puede determinar cuantitativamente fácilmente por una medición colorimétrica.

Ejemplos

5 A) Ejemplo para la obtención de un aditivo de tenido polímero compuesto de acrilonitrilo, cloruro de vinilideno y N-acrilóil-dimetiltaurina.

Se emplean las siguientes soluciones y mezclas:

I 4325 g de dimetilformamida
175 g de agua desionizada

10 II 1000 g de dimetilformamida
375 g de N-acrilóil-dimetiltaurina (ADT)
132,5 g de 2-metilamino-etanol

III 1250 g de acrilonitrilo
875 g de cloruro de vinilideno

15 IV 300 g de dimetilformamida
6 g de peroxi-disulfato amónico

V 300 g de dimetilformamida
7 g de ácido oxálico

20 En un recipiente de reacción de 10 litros de capacidad, de vidrio, dotado de un refrigerador de reflujo enfriado con agua de hielo, un dispositivo agitador y un tubo para la alimentación de gas, se introduce la mezcla de DMF/agua (I) y a 50°C se enjuaga con nitrógeno. Después se reúnen a 0°C la solución de ADT-sal amónica (II), obtenida por neutralización, y la mezcla de monómero (III) con el material pre-
25 sentado. Después de ajustar la temperatura de reacción a 50°C se inicia la polimerización mediante adición de las soluciones de iniciador (IV) y (V).



Después de 15 horas se alcanza un contenido en sólidos en la solución de un 24,0 % en peso, lo que corresponde a una transformación de un 75 %. De la solución de polímero con una transformación de un 75 % se obtiene, después de diluir con agua por adición de electrolito, un polímero de la siguiente composición:

47,0 % en peso de acrilonitrilo
32,0 % en peso de cloruro de vinilideno
21,0 % en peso de N-acriloil-dimetiltaurina (como sal amónica del 2-metilamino-etanol) (sal ADT).

Valor K: 72

Rendimiento: 1970 g

Ejemplo B (ejemplo comparativo):

Un copolímero de acrilonitrilo/cloruro de vinilo, que contiene los comonomeros en proporción 42 : 58 y que tiene una viscosidad intrínseca en DMF de 0,99 a 25°C, se amasa a temperatura ambiente con dimetilformamida y se disuelve en una caldera provista de agitador en el plazo de 6 1/2 horas, a 40°C.

Para eliminar las burbujas de gas se evacúa durante 30 minutos, obteniéndose entonces una solución de hilado que a 40°C tiene una viscosidad de 2000 Poise. A través de una bomba de engranajes eficaz como órgano de dosificación se impulsa esta solución a través de una tobera de hilado desarrollada como tobera anular, que está dispuesta en una cuba de hilado perpendicular y que tiene 120 agujeros con un diámetro de 0,15 mm. Por minuto se impulsan 38,4 cm³ de solución y los hilos se extraen con una velocidad de 100 m/min. Con un estimado en la cuba de hilado de 1 : 5,5 se efectúa el proceso de hilado con una temperatura en la cuba de 145 - 150°C y una



temperatura del aire alimentado de 180°C. Los hilos resultantes se estiran en 5 veces en agua hirviendo y a continuación se trata el material a 140°C y se encoge en un 25 %.

5 Se obtienen hilos de modacrilo, que están caracterizados por las siguientes magnitudes:

Resistencia a la rotura: 2,02 p/dtex
Alargamiento a la rotura: 40,3 %

10 Al teñir con colorantes básicos se halla un índice de saturación de colorante S_F de 1,2 y una velocidad de estirado V de 0,76.

Ejemplo 1

15 Se procede como en el ejemplo B, pero en lugar del copolímero de cloruro de vinilo/acrilonitrilo allí empleado, se utiliza, según la presente invención, una mezcla de este copolímero y del terpolímero de acrilonitrilo/cloruro de vinilideno/acrilóildimetiltaurina según el ejemplo A en una proporción de mezcla de 92 % en peso de copolímero y un 8 % en peso de terpolímero. Para el hilado en seco se ajustaron las siguientes condiciones:

20 Temperatura en la cuba de hilado 151°C
Temperatura del aire alimentado 182°C
Temperatura en la tobera de hilado 100°C
Caudal de impulsión 39,4 cm³ de solución/min.
Velocidad de extracción 100 m/min.
25 Estirado en la cuba 1 : 5,2.

El ulterior tratamiento se realizó al igual como descrito en el ejemplo B. Los hilos obtenidos tienen las siguientes características:



Resistencia a la rotura 1,94 p/dtex

Alargamiento a la rotura 38 %

5 Al teñir con colorantes básicos se halló un índice de saturación de colorante S_F de 3,3 y una velocidad de estirado V de 2,07.

Las magnitudes de características para el comportamiento colorístico se han mejorado considerablemente en comparación con el ejemplo comparativo.

Ejemplo C (ejemplo comparativo)

10 Un copolímero P de acrilonitrilo/cloruro de vinilo en proporción en peso de 42,4 : 57,6 se amasa a través de un tornillo sinfín a 40°C con DMF y a continuación se disuelve en el transcurso de unas 2 horas en una caldera, de manera que la proporción en sólidos sea de un 38 % en peso. La solución calentada a 70°C se impulsa a través de una tobera a una cuba calentada a 160°C y la cantidad principal del disolvente es transportada por aire calentado a 190°C. Los hilos que se forman se extraen de la cuba a una velocidad de 200 m/min. Después de un estirado de un 400 % en agua hirviendo se secan los hilos bajo tensión a 80°C.

15

20

Al teñir con colorantes básicos se halló un índice de sumas de fibras S_F de 1,3 y una velocidad de estirado de 0,76.

Ejemplo 2

25 El copolímero P del ejemplo comparativo C se mezcla con un componente polímero afín al colorante X de 50 % en peso de N-terc.butilacrilamida, 33 % en peso de cloruro de vinilideno y 17 % en peso de sal ADT (valor K: 50), de manera que



la proporción en peso P : X sea de 93 : 7. Si de esta mezcla de polímero P + X se preparan hilos según el procedimiento descrito en el ejemplo C, se obtienen, bajo las mismas condiciones de teñido como en el ejemplo C, las siguientes características:

5. $S_F = 2,7$

$V = 1,6$

Ejemplo 3

10 El copolímero P descrito en el ejemplo C se mezcla con un 7 % en peso, referido al peso total del polímero, de un copolímero afín al colorante ternario Y (valor K: 57), que tiene la siguiente composición:

48 % en peso de acrilato de metilo

34 % en peso de cloruro de vinilideno

15 18 % en peso de sal ADT

Si de la mezcla de polímeros A + Y se preparan hilos según el procedimiento de la presente invención en la forma descrita en el ejemplo C, se obtienen, después de un teñido como en el ejemplo C, los siguientes valores:

20 $S_F = 5,0$

$V = 2,0$

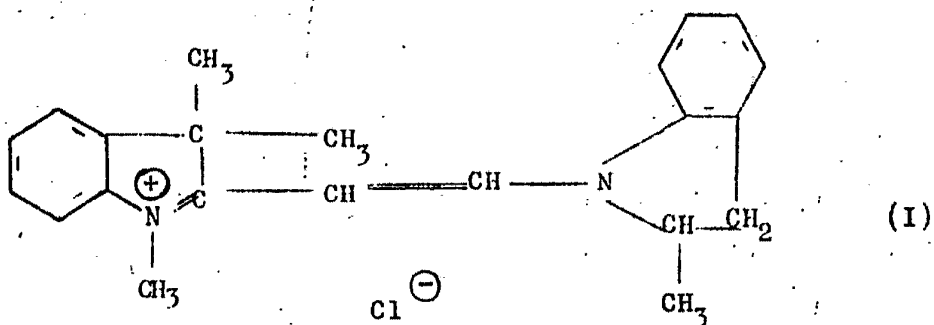
Ejemplo 4

Comparación de los valores de solidez a la luz con y sin aditivo colorante.

25 Un copolímero de un 60 % en peso de cloruro de vinilo y un 40 % en peso de acrilonitrilo se mezcló con un 10 % en peso, referido a la mezcla de polímeros, de un aditivo de

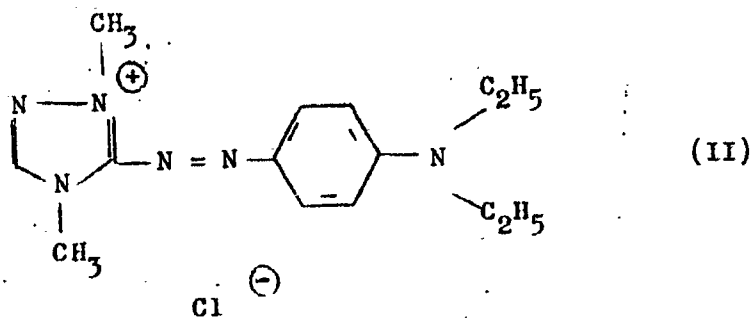


la composición 48 % en peso de acrilonitrilo, 31,5 % en peso de cloruro de vinilideno y 20,5 % en peso de sal de ADT y, como descrito en el ejemplo B, se hiló a hilos que, por una parte, se tiñeron con el colorante amarillo de fórmula



5

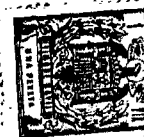
y, por otra parte, con un colorante rojo de la constitución



10

En un ensayo comparativo se hilaron y tiñeron, en igual forma, hilos del copolímero arriba mencionado, pero sin la adición del aditivo.

En la tabla a continuación se mencionan las solididades a la luz:



Colorante	Solidez a la luz según la invención	comparación
I	> 6	4 - 5
II	> 6	5

5 El ensayo de las solidez a la luz se realizó según la determinación de la solidez a la luz de teñidos y estampados con luz diurna artificial según DIN 54004.

NOTA .-

10 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
15 Alemania, bajo los números P 24 54 322.4, de fecha de 15 de noviembre de 1.974, y número P 25 24 125.2, de fecha de 30 de mayo de 1.975, acogándose 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
20 se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE HILOS DE MODACRILLO, HILADOS EN SECO; caracterizándose por lo siguiente:

25 1.- Procedimiento para la obtención de hilos de modacrilo, hilados en seco, con propiedades colorísticas mejoradas y estabilidad de forma suficiente bajo las condiciones de teñido, a partir de mezclas de polímero, caracterizado porque se hilan mezclas de polímeros de, como mínimo, un copolímero de acrilonitrilo/cloruro de vinilo y un copolímero conteniendo cloro y grupos ácido sulfónico o grupos éster ácido sulfúrico.
30

ME



2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hilan las mezclas de polímeros de dimetilformamida o dimetilacetamida.

5 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como componente de mezcla, en la mezcla de polímeros, se emplea un copolímero de cloruro de vinilo/acrilonitrilo, que contiene un 30 a 70 % de cloruro de vinilo.

10 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como componente de mezcla, en la mezcla de polímeros, se emplea un copolímero de cloruro de vinilo/acrilonitrilo, que contiene un 40 a 65 % de cloruro de vinilo.

15 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como componente polímero afín al colorante, en la mezcla de polímeros, se emplea un copolímero que contiene grupos ácido sulfónico o grupos éster ácido sulfúrico, que contiene 0,6 a 5 % de azufre.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se hilan las soluciones de polímero en una concentración de 25 a 40.

20 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-6, caracterizado porque los hilos resultantes se estiran a temperaturas de 80 a 100°C en un baño de agua en 2,5 a 8 veces.

25 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque los hilos se estiran a temperaturas de 95°C.

9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque los hilos se estiran en 3,5 - 6 veces.

10.- Procedimiento para la obtención de hilos de

mte



modacrilo, hilados en seco, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 21 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 NOV. 1975
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GOMEZ ACEBU Y MODELA
p. p. Firmados L. Gomez Acebudo

me