



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	452.729	10	A 1
		21				
		22	FECHA DE DEPÓSITO	20 OCT 1976		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	P 25 47 972.5		27.10.75		República Federal
	P 25 47 973.6		27.10.75		de Alemania.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			D01F		

64	TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COPOLIMEROS DEL ACRILONITRILLO CON OTROS COMONOMEROS.	

71	SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.	

72	INVENTOR (ES)
Dr. Theo Neukam, Dr. Ulrich Reinehr, Dr. Francis Bantz, Dr. Günther Nischk.	

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO.	

La invención se refiere a polímeros reticulables conteniendo acrilonitrilo así como a los hilos reticulables o reticulados de ellos obtenidos.

5 El poliacrilonitrilo y los copolímeros de acrilonitrilo con otros monómeros son excelentes polímeros formadores de fibras. Sin embargo, es conocido que las fibras que contienen acrilonitrilo no son tan estables a la forma bajo condiciones calientes y húmedas como otras fibras sintéticas. Los artículos de uso muestran bajo estas condiciones frecuentemente una elasticidad de mallas defectuosa, ninguna estabilidad al lavado, 10 incorporados por planchado y arrugado o bien formación de bolsas después del lavado en caliente. Por la literatura es conocido que se puede lograr una mejora en la estabilidad de forma si se parte de fibras que tienen una estructura reticulada. Según la 15 solicitud de patente japonesa publicada Sho 43-82768 se obtiene un producto de éstos si en una solución de agua salina concentrada, que, como componente principal, contiene cloruro de zinc, se polimerizan como mínimo un 85 % en peso de acrilonitrilo y como máximo un 15 % en peso de compuesto N-metilólico de una amida 20 insaturada.

Para evitar una reticulación del polímero ya durante su preparación se precisa, sin embargo, la adición de como máximo un 0,3 % en peso de óxido de zinc.

Según la publicación alemana DOS 24 38 211 se pueden 25 obtener hilos con buenas propiedades al calor y al mojado si un polímero conteniendo un 98-70 % de acrilonitrilo se mezcla con un 2 a 30 % de un copolímero de 50-90 % de acrilonitrilo y 10 - 50 % de agente de reticulación y de la mezcla se hilan las fibras y después se calienta para provocar la reticulación. Como 30 agente reticulador se emplea un derivado N-sustituído de una amida de ácido etilénicamente insaturada, principalmente N-metilol-

acrilamida.

Aquí se han de agregar en la preparación del polímero, que contiene este agente de reticulación, un 2 - 10 % de una sal soluble para evitar la reticulación ya durante el aislamiento.

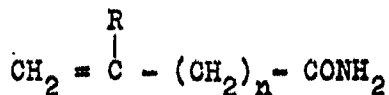
5 Además, para la obtención de las fibras allí descritas es necesario mezclar los componentes polímeros preparados y elaborados en operaciones independientes antes de que la mezcla pueda ser hilada.

10 El cometido de la presente invención es, por lo tanto, poner a disposición polímeros reticulables que, por una parte, se puedan obtener sin los aditivos conocidos durante la polimerización y, por otra parte, ya sin mezcla con otros polímeros se puedan elaborar a hilos y fibras con estabilidad de forma mejorada, tal como, por ejemplo, caliente-húmedo.

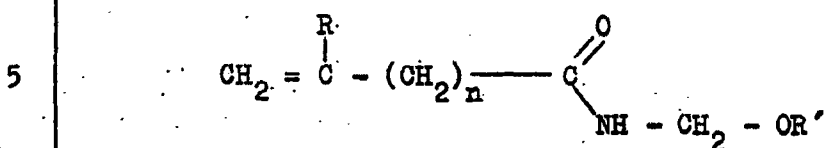
15 El cometido de la presente invención es además la obtención de hilos o fibras reticulados o reticulables de tales polímeros reticulables.

20 Se ha descubierto que se obtienen fibras acrílicas con excelentes propiedades caliente-húmedo y comportamiento al teñido si se parte de un copolímero de acrilonitrilo, de una amida de ácido carboxílico insaturado polimerizable, de un éter alquílico del compuesto N-metilólico de una amida de ácido insaturado polimerizable y, en caso dado, ulteriores comonomeros.

25 Objeto de la invención son, por lo tanto, los copolímeros de como mínimo un 65 % en peso de acrilonitrilo, 1-20 % en peso, preferentemente un 1-8 % en peso como mínimo una amida de ácido copolimerizable de fórmula general



donde R significa hidrógeno o un grupo metilo y n representa 0 o un número entero de 1 a 5, un 0,1-12 % en peso, preferentemente un 0,5 - 7 % en peso de como mínimo una amida de ácido-N-metilol-alkuil-éter copolimerizable de fórmula general



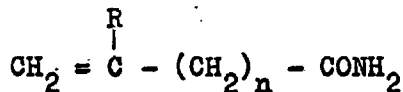
donde R y n tienen el significado arriba indicado y R' significa un resto alquilo lineal o ramificado con 1 a 10, preferentemente 1-4 átomos de carbono y, en caso dado, como mínimo un ulterior monómero copolimerizable.

10 Objeto de la invención es, además, un procedimiento para la obtención de los polímeros de la composición arriba mencionada.

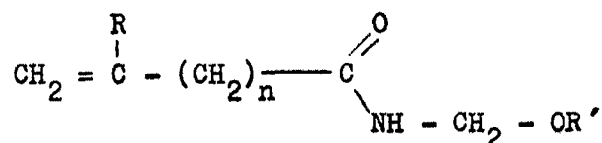
15 Es asimismo objeto de la invención el empleo de los polímeros de la composición arriba mencionada para la obtención de fibras e hilos.

Otro objeto de la invención son los hilos o fibras reticulables o reticulados de copolímeros de como mínimo un 65 % en peso de acrilonitrilo, un 1-20 % en peso, preferentemente un 1-8 % en peso de como mínimo una amida de ácido copolimerizable de fórmula general

20



25 donde R significa hidrógeno o un grupo metilo y n representa 0 o un número entero de 1 a 5, un 0,1-12 % en peso, preferentemente un 0,5-7 % en peso de como mínimo un amida de ácido-N-metilol-alkuil-éter de fórmula general



5 donde R y n tienen el significado indicado y R' significa un resto alquilo lineal o ramificado con 1 a 10, preferentemente 1-4 átomos de carbono y, en caso dado, como mínimo un ulterior monómero copolimerizable, así como un procedimiento para la obtención de hilos o fibras de la composición arriba mencionada y el empleo de los hilos o fibras de la presente invención para la formación de estructuras textiles de forma estable.

10 Como amidas de ácido insaturadas se emplean preferentemente acrilamoada y metacrilamoada.

15 Como éteres alquílicos de compuestos N-metilólicos de amidas de ácido insaturadas especialmente adecuadas bajo el marco de la presente invención son de mencionar: (met)acrilamoada-N-metilol-metiléter, (met)-acrilamoada-N-metilol-etiléter, (met)-acrilamoada-N-metilol-propiléter, (met)-acrilamoada-N-metilol-isopropiléter, (met)-acrilamoada-N-metilol-n-butiléter. Estos últimos compuestos se pueden obtener fácilmente según las instrucciones dadas en la literatura (E. Müller, K. Dinges, W. Graulich, Makr. Mol. Chemie 57, 27 (1962)).

20 Los polímeros de la presente invención son extremadamente útiles para la obtención de fibras e hilos que, además de la deseada mejora en las propiedades calor-húmedo, presentan sorprendentemente también un mejorado comportamiento al tejido. Así, prácticamente no es necesario copolimerizar adicionalmente
25 un aditivo de tejido, ya que se logran tejidos suficientemente intensos. Tan sólo cuando se desee alcanzar unos tejidos especialmente intensos, se recomienda la copolimerización de aditivos de tejido.

Como, en caso dado, ulteriores comonómeros, entran especialmente en consideración los monómeros conocidos en la técnica de las fibras de acrilonitrilo. Preferentemente son de mencionar: los ésteres de alquilo de ácido acrílico y ácido metacrílico, tales como, por ejemplo, (met)acrilato de metilo y (met)acrilato de etilo. Tales monómeros se copolimerizan en cantidades de, preferentemente, hasta un 10 % en peso. También se pueden copolimerizar los aditivos de teñido usuales, tales como, por ejemplo, ácidos sulfónicos insaturados, preferentemente ácido metalilsulfónico, ácido vinilsulfónico o ácido estireno-sulfónico y otras sales alcalinas en cantidades de hasta aproximadamente un 3 % en peso, si bien, como más arriba se ha determinado, en la mayoría de los casos se puede prescindir de su empleo, ya que de todas maneras se pueden lograr unos tejidos buenos e intensos. Si para la mejora de la estabilidad a la inflamación se copolimerizan monómeros que contengan halógeno, entonces éstos se emplearán en cantidades de un 10-30 % en peso.

Para la obtención de los polímeros de la presente invención se pueden emplear las técnicas de polimerización usuales, por ejemplo, la polimerización en solución, la polimerización en dispersión o la polimerización en suspensión. Preferentemente se polimeriza en un agente de precipitación o de suspensión, preferentemente agua. Aquí se polimeriza el acrilonitrilo en una cantidad de como mínimo un 65 % en peso, 1-20 % en peso, preferentemente 1-8 % en peso, del amida de ácido carboxílico insaturado polimerizable, preferentemente acrilamida, 0,1-12 % en peso, preferentemente 0,5-7 % en peso, con especial preferencia 0,5 - 3 % en peso, del compuesto metilólico, encontrándose las cantidades de los dos compuestos mencionados en último lugar preferentemente en una proporción en peso de 1 : 1, y eventualmente ulteriores comonómeros.

Como iniciadores se emplean los conocidos sistemas Redox, preferentemente por oxodisulfato potásico o sódico/bisulfito potásico o sódico, encontrándose la proporción molar de los dos componentes del sistema iniciador entre 4:1 y 1:4 y la cantidad absoluta de sistema iniciador en un 0,5 a 4 % en peso, referido a la cantidad de monómeros. Se trabaja a un pH entre 3 y 4,5, preferentemente 3,5-3,8 y una temperatura de unos 30 - 70°C, preferentemente 50-60°C. Después de una duración de la polimerización de unas 3-10 horas, preferentemente 5-7 horas, se efectúa el aislamiento de los polímeros en la forma usual por succión, precipitación o concentración del disolvente. A continuación se seca durante 3-10 horas a 30-80°C.

Mientras en las polimerizaciones hasta ahora conocidas, en las cuales se copolimerizaban compuestos N-metilólicos para evitar la reticulación ya durante la polimerización se precisaban determinados aditivos, tales como, por ejemplo, óxido de zinc o sales solubles, se pudieron obtener los polímeros de la presente invención totalmente sin aditivos de la clase mencionada y sin que se presentase aquí una reticulación digna de mencionar. Esto se ha de considerar como extraordinariamente sorprendente.

Los nuevos polímeros son excelentemente adecuados para la obtención de hilos y fibras con excelente estabilidad dimensional.

Si bien, en principio, es posible variar los pesos moleculares de los polímeros de la presente invención entre amplios límites según métodos conocidos, para la obtención de los hilos y fibras de la presente invención son especialmente adecuados los polímeros con valores K desde unos 70 hasta unos 90.

Los polímeros obtenidos de esta manera se hilan según

modos de trabajo standard, que son conocidos en la técnica, en húmedo, preferentemente, sin embargo, en seco. Como disolventes entran preferentemente en consideración la dimetilformamida, dimetilacetamida y el sulfóxido dimetílico. El material hilado así obtenido se trata a continuación en forma conocida, es decir, se estira, lava, seca, riza y corta.

La reticulación se inicia preferentemente en el transcurso del ulterior tratamiento. Ha demostrado ser especialmente ventajosa una reticulación después del estirado, ya que de esta manera se evitan ampliamente las roturas capilares. La iniciación de la reticulación se puede realizar de distintas formas. Así se obtienen fibras de poliacrilonitrilo reticuladas, por ejemplo, bajo una actuación prolongada (aproximadamente 1 a 30 minutos) de vapor saturado o por calor seco, habiendo demostrado ser especialmente ventajosos unos tiempos de secado de 5-15 minutos y unas temperaturas de secado de 150-175°C. Por otra parte, se puede lograr la reticulación también en tiempos más breves y a temperaturas más bajas si el material se pone previamente en contacto con ácidos diluïdos, por ejemplo, después del proceso de lavado. En este caso son suficientes tiempos de secado de como máximo 1-5 minutos y temperaturas de secado de 120-175°C para obtener fibras que son totalmente insolubles en disolventes calientes y fríos para los polímeros de acrilonitrilo, por ejemplo, dimetilformamida. Como ácidos adecuados en el sentido de la invención se han acreditado el ácido sulfúrico diluïdo, el ácido fosforoso y fosfórico, ácido oxálico, ácido fórmico y ácido acético. Especialmente mediante la reticulación con ayuda de ácido acético o ácido fórmico, que se emplean en concentraciones de 0,01 hasta 0,2 n, se logra una excelente tonalidad en bruto y una buena termoestabilidad de las fibras o hilos de acrilonitrilo. Otra ventaja de las fibras o hilos de la presente invención

es, además de su buena entintabilidad y estabilidad dimensional su alto peso específico y su estabilidad de las vacuolas, que no se modifican, tampoco después de procesos de confección, tales como vaporización, hervor o teñido. De esta manera se evitan totalmente las variaciones de la tonalidad de color, que en la práctica se presentan frecuentemente en forma perturbadora en tales fibras acrílicas previamente tratadas.

Un método para determinar las vacuolas, además de las mediciones del peso específico, de la luz dispersada y de las mediciones del brillo consiste en la posibilidad de encamar las fibras acrílicas en un medio de igual índice de refracción ($n_D^{20} = 1,52$). Las fibras acrílicas libres de vacuolas aparecen entonces ópticamente apagadas, mientras las fibras que contienen vacuolas son lechosamente turbias (véase P.A. Koch, Rezeptbuch für Faserstoffe-Laboratorien, Springer Verlag, Berlin 1960, páginas 59-61). Para comprobar la estabilidad de las fibras acrílicas contra la formación de vacuolas se trataron los hilos durante 10 minutos en agua hirviendo, se secaron durante 12 horas a 40°C en vacío y a continuación se sumergieron en una cubeta de vidrio con anisol ($n_D^{20} = 1,517$), que se iluminó desde un lado mediante una lámpara de microscopio. El material libre de vacuolas desaparece aquí totalmente. Las fibras que contienen vacuolas aparecen en forma correspondientemente blanca. A base de la fuerza del efecto con siempre la misma cantidad de fibra se puede realizar un cálculo semicuantitativo del ataque por vacuolas.

El peso específico de las fibras se determinó según el método de H. De Vries y H.G. Weyland, Textil Research Journal 28 n° 2, páginas 183 - 184 (1958).

Una ulterior ventaja de las fibras de la presente in-

vención es su excelente estabilidad contra deformaciones dérmicas. Mientras las fibras acrílicas secadas o hiladas en húmedo usuales en el mercado por lo general en el microscopio del punto de fusión comienzan a "fluir" a partir de unos 205 - 225°C y pierden su forma, las fibras de la presente invención no presentan hasta los 350°C ninguna variación de la estructura y mantienen su forma original.

Para comprobar la estabilidad dimensional se midieron, en comparación con las fibras acrílicas hiladas en seco usuales en el mercado la resistencia al rasgado (centi Newton/dtex) y el alargamiento a la rotura (%) a 20, 50 y 90°C así como después de un lavado sin tensión alguna a 90°C y durante una duración de 1 minuto. Como se desprende de las mediciones, las fibras según la presente invención son mucho menos influenciadas por las temperaturas de ensayo crecientes hasta 90°C que las correspondientes fibras acrílicas usuales en el mercado. Aquí no tiene importancia alguna de qué manera se hizo la reticulación de las fibras.

Para demostrar la estabilidad dimensional muy mejorada de los artículos textiles de hilos de fibras de las fibras acrílicas de la presente invención se lavaron 5 veces a 80°C o bien a 100°C con un detergente para ropa fina, se centrifugaron y se secaron a temperatura ambiente en un así llamado bastidor de de tejido. Después se determinaron las variaciones de medida. Como comparación sirvieron piezas tricotadas que se habían fabricado de material fibroso de las fibras acrílicas comerciales. Como se desprende del ejemplo 8 a continuación, presentan las piezas tricotadas de hilos de fibras con las fibras según la presente invención una estabilidad a la forma mucho mayor y, por lo tanto, un encogimiento longitudinal y transversal inferior en la pieza tricotada. Presentan, además, un comportamiento me-

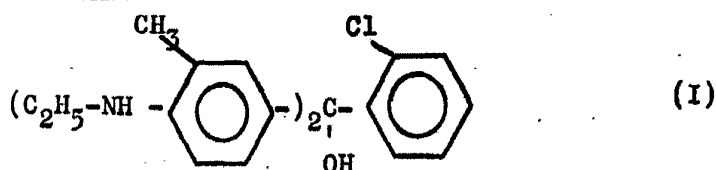
jorado contra las arrugas así como una superficie lisa libre de pliegues.

La entintabilidad se determinó de la manera siguiente:

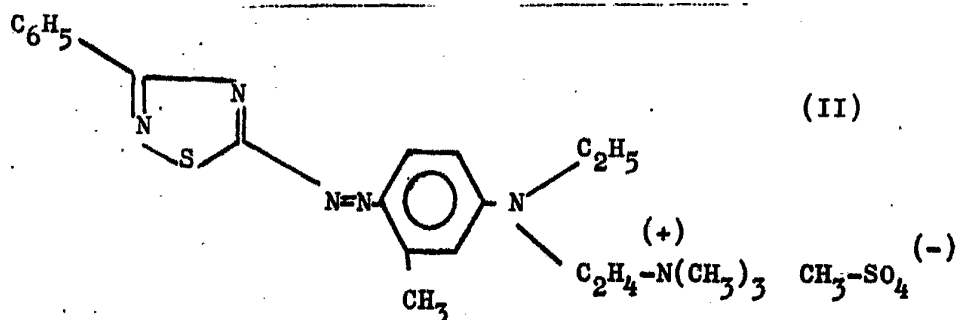
5 1 g por litro de solución preparada se pesa en la báscula de análisis y se disuelve en agua destilada caliente. Después se agrega 1 cc de ácido acético (30 g/l) y 1 cc de acetato sódico (40 g/l). A 20°C se llena hasta una marca de graduación. De esta manera se obtiene la flota.

10 En 10 cc de la flota arriba indicada se calientan 500 mg de fibras durante 1 1/2 horas bajo reflujo. Después de extraer las fibras de la flota y enjuagar se hierve durante media hora en agua destilada.

Se tñe aquí con un colorante azul de fórmula



15 y con un colorante rojo de fórmula



En los ejemplos a continuación se relacionan las par-

tes en peso con las partes en volumen como gramo con mililitro.

Ejemplo 1

En 7000 partes en volumen de agua se introducen 626 partes en volumen de acrilonitrilo, 28 partes en peso de acrilamida y 28 partes en peso de acrilamida N-metilol-metiléter. Se trabaja bajo nitrógeno y con ácido sulfúrico diluido se ajusta a un pH de 3,5. La polimerización se inicia con ayuda de 4 partes en peso de persulfato sódico y 16 partes en peso de bisulfito sódico. Después de agitar durante 6 horas a 55°C se separa el polímero por succión y se lava neutro. Se seca a 60°C. El rendimiento asciende a 510 partes en peso. Valor K: 81.

Ejemplo 2

Se procede como en el ejemplo 1. Como iniciador para la polimerización se emplean 6 partes en peso de persulfato potásico y 24 partes en peso de bisulfito sódico. Rendimiento: 519 partes en peso. Valor K: 71.

Ejemplo 3

Una solución de 604 partes en volumen de acrilonitrilo, 28 partes en peso de acrilamida, 28 partes en peso de acrilamida-N-metilol-metiléter y 17,5 partes en volumen de acrilato de metilo en 7000 partes en volumen de agua se mezcla con ácido sulfúrico diluido hasta que el pH ascienda a 3,5. Bajo nitrógeno y a 55°C se le agregan a la solución 3,5 partes en peso de bisulfito potásico y 14 partes en peso de persulfato sódico. La duración de la polimerización asciende a 4 1/2 horas. Se separa por succión y se lava neutro. Después de secar a 60°C asciende el rendimiento a 400 partes en peso. Valor K: 83.

Ejemplo 4

En 7000 partes en volúmen de agua se introducen 597 partes en volúmen de acrilonitrilo, 28 partes en peso de acrilamida, 28 partes en peso de acrilamida-N-metilol-metiléter, 5 17,5 partes en volúmen de acrilato de metilo y 6 partes en peso de sulfonato metálico. Después de ajustar el pH a 3,5 se agregan 3,5 partes en peso de persulfato potásico y 14 partes en peso de bisulfito sódico. Se polimeriza durante 5 horas. La temperatura asciende a 55°C. Después de separar por succión 10 se lava neutro el polímero y se seca a 60°C.
Rendimiento: 478 partes en peso, valor K: 82.

Ejemplo 5

En 900 partes en volúmen de agua se reúnen bajo nitrógeno 85 partes en volúmen de acrilonitrilo, 1,4 partes en peso de acrilamida, 1,4 partes en peso de metacrilamida-N-metilol-15 n-butiléter. El pH se ajusta a 3,5. Como iniciador se toman 0,5 partes en peso de persulfato potásico y 2 partes en peso de bisulfito potásico. Se polimeriza durante 5 horas. El polímero se aísla por succión. Se lava neutro y a continuación se seca a 20 60°C.
Rendimiento: 59 partes en peso, valor K: 78.

Ejemplo 6

Una solución de 85 partes en volúmen de acrilonitrilo, 1,5 partes en peso de acrilamida, 1,5 partes en peso de metacril-25 amida-metilol-isopropiléter en 900 partes en volúmen de agua se agita a 55°C bajo nitrógeno a un pH de 3,5. Después de agregar 0,5 partes en peso de persulfato potásico y 2 partes en peso de bisulfito sódico se presenta la polimerización. Después de 6 horas se separa el polímero por succión, se lava neutro y se se-

ca.

Rendimiento: 65,5 partes en peso, valor K: 77.

Ejemplo 7

5 En 180 partes en peso de dimetilformamida se inicia a 40°C. bajo nitrógeno una mezcla de 93,5 partes en peso de acrilonitrilo, 6,5 partes en peso de acrilato de metilo, 6,5 partes en peso de N-metoximetilacrilamida según el siguiente esquema con peroxodisulfato amónico/acetilacetona/ácido sulfúrico:

10 Tiempo (horas)	Acetilacetona (partes en volúmen)	Peroxodisulfato amónico (partes en peso)
0	0,3	0,9
2	0,2	0,7
4 1/2	0,15	0,2
15 5 1/2	0,1	0,2

Cantidad total de ácido sulfúrico concentrado: 2,0 partes en volúmen.

20 Después de 5 1/2 horas ha terminado la polimerización. Después de retirar los monómeros residuales se diluye de manera que resulte una viscosidad de 453 P/20°C. La solución de polímero es así adecuada para el hilado en húmedo directo.

Ejemplo 8

25 El copolímero de acrilonitrilo del ejemplo 1 se disuelve en dimetilformamida. La solución de hilado filtrada, que presenta una concentración final de aproximadamente un 29 % en peso, se hiló en seco según un procedimiento usual. Los hilos se recogieron al final de la cuba de hilado en bobinas. Cada vez 70 bobinas de hilos de filamento del título total 1600 dtex se reunieron formando una cinta y 4 de estas cintas se reunieron

5 formando un cable del título total dtex 448.000. El cable se estira 1:3,6 veces en agua hirviendo, se lava, se dota de preparado antiestático, se seca sin tensión durante 15 minutos a 175°C (con lo que por los efectos del calor se desarrolla la reticulación) y se riza. El título de la fibra individual del cable de fibra asciende a 3,3 dtex.

El peso específico de la fibra es de 1,188 g/cm³ y después de un tratamiento durante 10 minutos en agua hirviendo de 1,187 g/cm³.

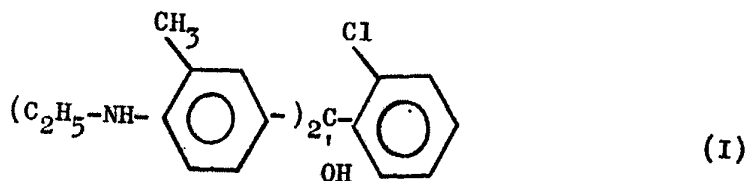
10 En períodos de 15 minutos se extrajeron consecutivamente 6 muestras de las fibras terminadas durante su proceso de obtención. Una parte de cada muestra de fibras se trató durante 10 minutos con agua hirviendo. Todas las muestras no presentaron después de secar durante 12 horas en vacío a 40°C y 15 encamar en anisol en comparación con las muestras de fibras sin tratar diferencias algunas en la transparencia de las soluciones.

En el microscopio del punto de fusión no mostraron las fibras ninguna deformación hasta los 350°C.

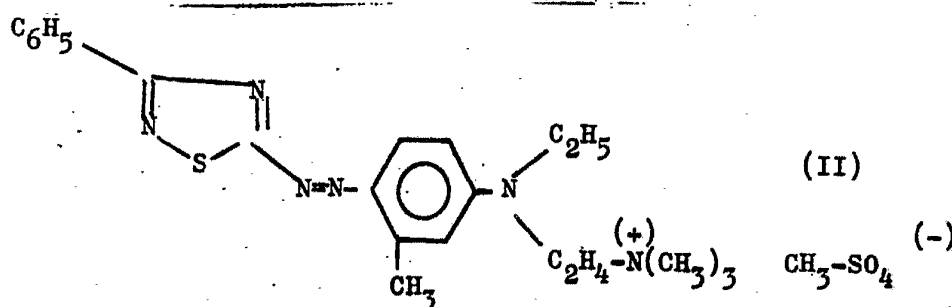
20 En solución de dimetilformamida fría y calentada a 130°C se mantuvieron las fibras totalmente sin disolver después de una hora.

Las fibras acrílicas teñidas con un colorante azul de fórmula I

25



y un colorante rojo de fórmula II



no presentaban en una comparación visual con una fibra acrílica
comercial, que contenía copolimerizado un aditivo de teñido
5 (composición: 94 % en peso de acrilonitrilo, 5 % en peso de
acrilato de metilo, 1 % en peso de metalilsulfonato sódico)
ninguna mayor diferencia en la intensidad y profundidad de co-
lor. Según su sección de fibra están totalmente teñidas.

10 En la tabla a continuación se han indicado las resis-
tencias al rasgado (centi Newton/dtex) y el alargamiento a la
rotura (%) al aire a distintas temperaturas así como a 20°C des-
pués de un lavado durante 1 minuto a 90°C de las fibras en com-
paración con las fibras acrílicas comerciales de la composición
arriba mencionada.

		Fibras según Ejemplo 1	Compara- ción
	<u>Temperatura 20°C</u>		
5	Resistencia	1,63	1,52
	Alargamiento	21	54
	<u>Temperatura 50°C</u>		
	Resistencia	1,31	0,53
	Alargamiento	26	70
	<u>Temperatura 90°C</u>		
10	Resistencia	0,57	0,19
	Alargamiento	41	200
	<u>Temperatura 20°C después de lavar a 90°C</u>		
15	Resistencia	1,43	1,48
	Alargamiento	22	60

Como se desprende de la tabla, la fuerza necesaria para "fluir" en las fibras de la presente invención es claramente superior que en las de origen comercial.

20 Piezas tricotadas de hilos de fibras de las fibras de la presente invención se lavaron en comparación con las fibras comerciales 5 veces a 60°C (según DIN 54010) o bien 5 veces a 95°C (según DIN 54011) con un detergente para ropa fina, se centrifugaron y se secaron a temperatura ambiente. Se determinó entonces la variación dimensional.

Título de fibra (dtex)	Nº de hilo (Nm)	Lavados	Variación de las dimensiones (%)	
			Largo	Ancho
5 3,3	36/1	5 x 60°C	- 5	+ 12
"	"	5 x 95°C	- 8	+ 17
comparación				
3,3	36/1	5 x 60°C	- 14	+ 40
"	"	5 x 95°C	- 20	+ 60

10 Como se aprecia por las variaciones de las medidas, se ha logrado una clara mejora de la estabilidad de forma con las fibras reticuladas.

Ejemplo 9

15 Una parte del cable del ejemplo 8 del título total 448.000 dtex se lavó después de estirar (grado de estirado 360 %) y a continuación se condujo a través de un baño acuoso de H_2SO_4 0,1-n. A la entrada y salida de la artesa se dispusieron una pareja de cilindros de presión. La temperatura de la artesa es de 60°C, el tiempo de residencia del cable en la artesa de 20 40 segundos. A continuación se avivó y en un secador se secó con tambores perforados permitiendo un encogimiento del 20 % a 160°C. El tiempo de residencia en el secador era de 1 minuto. El cable de fibras reticulado se rizó en la cámara de recalado y se cortó a fibras de mechón de 60 mm de longitud.

25 Los títulos finales de las fibras individuales del cable de fibras era de 3,3 dtex. Peso específico de la fibra: 1,186 g/cm³.

Después de un tratamiento por hervor durante 10 minutos en agua: 1,185 g/cm³.

Estabilidad a las vacuolas: como en el ejemplo 8 no se aprecia ninguna diferencia en la transparencia de las soluciones de anisol. Punto de aglutinación, solubilidad y teñido como en el ejemplo 8.

5 Estabilidad a las dimensiones:

La resistencia al rasgado y el alargamiento a la rotura se midieron también aquí a distintas temperaturas así como a 20°C después de un lavado a 90°C de un minuto de duración.

Temperatura: 20°C

10 Resistencia: 1,59 (cN/dtex)

Alargamiento: 23 %

Temperatura: 90°C

Resistencia: 0,59 (cN/dtex)

Alargamiento: 40 %

15 Temperatura 20°C después de lavar a 90°C

Resistencia: 1,45 (cN/dtex)

Alargamiento: 19 %.

20 Como se aprecia por estos valores, la alta estabilidad a la forma que se logra por la reticulación se puede lograr también por reticulación de las fibras acrílicas con H_2SO_4 0,1-n dentro de un período de tiempo de secado más corto. Este procedimiento es, por lo tanto, especialmente adecuado para la obtención continua de fibras estables a las dimensiones.

Ejemplo 10

25

Otra parte del cable acrílico con la composición química del ejemplo 1 y con el título total 448.000 dtex se trató ulteriormente en forma análoga y se reticuló. En lugar de H_2SO_4 0,1-n se empleó ácido fórmico 0,1-n como agente de reticu-

lación y el cable se avivó, secó y cortó a fibras de mechón en forma análoga. El título de la fibra individual asciende también aquí a 3,3 dtex.

Peso específico: 1,185 g/cm³. Después de un tratamiento por hervir durante 10 minutos en agua: 1,185 g/cm³.

La estabilidad a las vacuolas, teñido y estabilidad de las dimensiones como en el ejemplo 8. En la observación visual se ha mejorado la tonalidad en bruto de las fibras en comparación con la de los ejemplos 8 y 9. Como el cable de fibras no es soluble en solución de DMF ni fría ni caliente, no era posible indicar la extinción. Tratando térmicamente las fibras durante 1-10 minutos en el armario secador por aire en circulación a 180°C, resulta la comparación visual de nuevo mejor en comparación con las fibras acrílicas reticuladas según los ejemplos 8 y 9.

Ejemplo 11

Un cable de fibras acrílicas con la composición química del ejemplo 1, del título total 448.000 dtex se estiró en agua hirviendo 1:3,6 veces, se lavó, se fijó durante 15 minutos en vapor saturado a 150°C en un vaporizador, a continuación se avivó, se secó bajo tensión a 120°C, se rizó y se cortó a fibras de mechón. El título de las fibras individuales asciende a 3,4 dtex. Peso específico = 1,177 g/cm³. Después de un tratamiento durante 10 minutos en agua hirviendo: 1,179 g/cm³.

Estabilidad a las vacuolas: ninguna diferencia en la transparencia de las soluciones de anisol entre el material en bruto y hervido. Punto de aglutinación: superior a 350°C en el microscopio del punto de fusión.

Entintabilidad: En la comparación visual algo más fuerte en comparación con la de los ejemplos 8-10. Sección de la fibra: total

mente teñida. Las fibras reticuladas son totalmente insolubles en solución de DMF fría y calentada a 130°C después de una hora de actuación.

Ejemplo 12 (comparación)

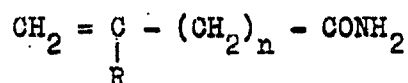
5 Un cable de fibras acrílicas del título total 448.000 dtex se preparó como descrito en el ejemplo 8, se lavó en agua y se condujo a través de un baño calentado a 60°C, que contenía H₂SO₄ 0,1-n, bajo ligera tensión. El tiempo de residencia asciende a 40 segundos. A continuación se intentó estirar el
10 cable de fibras en agua hirviendo. Solamente fué posible un estirado máximo hasta un 300 %. Tampoco con este grado de estirado bajo resultó impecable el estirado debido a grietas capilares y formación de rollos en los rodillos del quinteto de estirado.

15 No se recomienda, por lo tanto, una iniciación de la reticulación antes del proceso de estirado.

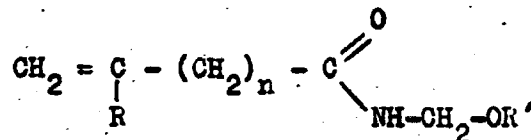
20 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de copolímeros de acrilonitrilo con otros comonomeros, caracterizado porque como mínimo un 65 % en peso de acrilonitrilo se copolimeriza con un 5 1-20 % en peso de como mínimo una amida de ácido carboxílico etilénicamente insaturada de fórmula general



donde R significa hidrógeno o un grupo metilo y n es 0 ó un número entero de 1 a 5, 0,1-12 % en peso de como mínimo un N-metilolalquiléter de una amida de ácido carboxílico etilénicamente insaturada de fórmula general



donde R significa hidrógeno o un grupo metilo, n representa un número entero de 0 a 5 y R' es un resto alquilo lineal o ramificado con 1-10 átomos de carbono y, en caso dado, como mínimo otro comonomero polimerizable.

2.- Procedimiento para la obtención de copolímeros del acrilonitrilo con otros comonomeros, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

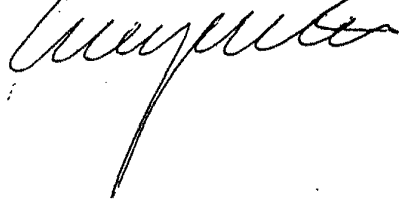
Esta Memoria consta de 23 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid, 26 OCT. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GONZALEZ AGUIRRE Y FIGUEROA

De p. Firmador L. Goota Forastador

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'L. Goota', written over the typed name of the signatory.