



Registrada en el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

NUMERO	463.786
FECHA DE PRESENTACION	2 Noviembre 1977

ES (11) (21) (23) A 1

20 OCT. 1978

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
28980 A/76	3-11-1976	Italia
27997 A/77	28-9-1977	"

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL D04F	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE FIBRAS MODACRILICAS"

(71) SOLICITANTE (S)

SNIA VISCOSA - Società Nazionale Industria Applicazioni Viscosa
S.p.A. (Case 042+066)
Client's 028+bis)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

18, Via Montebello, Milán, Italia

(72) INVENTOR (ES)

Giorgio CAZZARO, Giancarlo MATERA, Antonino CAVALLARO y
Marina ZANI

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-67.257)

jga

La presente invención se refiere a fibras del tipo modacrílico que poseen una inflamabilidad reducida pero mantienen un alto grado de brillo incluso después de los tratamientos hidrotermales tales como ebullición en agua, teñido o vaporizado. Otros objetos de la presente invención son composiciones y un procedimiento para preparar dichas fibras modacrílicas hilando en húmedo soluciones de polímeros en dimetilformamida. "Fibras modacrílicas" quiere decir fibras que poseen un contenido de acrilonitrilo (ACN) comprendido entre 50 y 85% en peso.

A la vista de la imperiosa necesidad que ha llegado a sentirse en estos últimos años de reducir la considerable inflamabilidad de las fibras acrílicas normales, los fabricantes de éstas últimas se han esforzado en obtener tipos de fibras que posean una inflamabilidad reducida usando los mismos aparatos y el mismo procedimiento ya usados para los tipos normales, y han encontrado una solución adecuada al problema en el uso de ciertos monómeros, ya empleados durante algún tiempo, para producir las fibras modacrílicas clásicas. Se ha encontrado que el más adecuado y el que puede obtenerse con mayor facilidad de todos aquellos monómeros es el cloruro de vinilideno.

Dado que se requiere una cantidad considerable de dicho comonómero en el copolímero para impartir a la fibra un grado suficiente de resistencia a la llama, su uso produce una opacidad del producto, en especial cuando se prepara mediante un procedimiento de hilado en húmedo, en el que se emplean como baño de coa-

gulación, mezclas de agua y dimetil-formamida. Por consi-
guiente, la fibra no posee el brillo y el rendimiento de
colorante requeridos por el comercio.

5 También es conocido que la afini-
dad para colorantes básicos de fibras a base de poliacri-
lonitrilo puede ser mejorado substancialmente mediante
la introducción de comómeros que contienen grupos sulfó-
nicos, que además, en el caso de hilado en húmedo, mejo-
ran la posibilidad de obtener una fibra brillante. Sin em-
10 bargo es imposible obtener fibras modacrílicas que sean
brillantes cuando se forman y que mantengan su brillo des-
pués de tratamientos térmicos húmedos, mediante una copo-
limerización ternaria, o sea una copolimerización en la
que el monómero que contiene grupos sulfónicos y el cloru-
15 ro de vinilideno se usan simultáneamente uno con otro y
con acrilonitrilo, en especial si se usa bastante cloru-
ro de vinilideno para impartir a la fibra producida, una
calidad anti-llama correspondiente a un índice ILO no
inferior a 26%, y si el baño de coagulación está consti-
20 tuido por mezclas de agua y DMF (dimetilformamida). El
símbolo ILO, Índice de Límite de Oxígeno, indica el con-
tenido mínimo de oxígeno en el aire que se requiere para
ocasionar la combustión del producto bajo las condiciones
de ensayo indicadas en ASTM - D 2863 - 70. Los productos
25 que poseen un valor del ILO superior o igual a 26 se con-
sidera que tienen una inflamabilidad baja.

Existía, por tanto, una auténtica
necesidad comercial de fibras de tipo modacrílico de ba-
ja inflamabilidad, que mantuvieran al mismo tiempo:

30 a) un buen brillo y por consiguiente un buen rendimiento

de colorante incluso después de tratamientos hidrotermales;

b) características físico-textiles tan próximas como fuera posible a las de las fibras acrílicas normales, y un procedimiento para su fabricación.

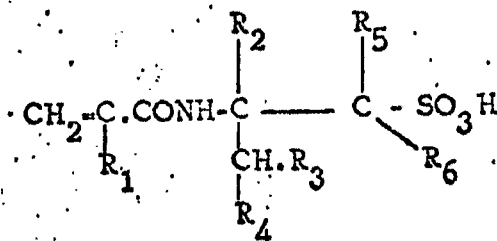
La firma solicitante ha encontrado en la actualidad, sorprendentemente, que si el comonomero que contiene los grupos sulfónicos no es introducido mediante un procedimiento normal de copolimerización ternaria de acrilonitrilo/cloruro de vinilideno/comonomero sulfonado, sino que se introduce en la fibra en los mismos porcentajes mezclando en una proporción adecuada un copolímero binario de ACN/comonomero sulfonado con un alto contenido de este último, con un copolímero binario de ACN/cloruro de vinilideno, es posible obtener una fibra de tipo modacrílico mucho más brillante y que por consiguiente, tiene rendimientos de colorante marcadamente mayores que los obtenidos a partir del copolímero ternario correspondiente que tiene porcentajes iguales de unidades monómeras de los tres componentes, y esto sin cambiar las características de inflamabilidad y las otras características físico-textiles de la fibra.

La firma solicitante ha encontrado también que existe una inopinada y hasta ahora inexplicable correlación entre la capacidad del comonomero sulfonado usado para homopolimerizar, y el brillo y buen rendimiento de colorante de la fibra obtenida.

Las últimas propiedades mencionadas son obtenidas siempre y cuando se use un monómero sulfonado que será denominado "significativa-

mente homopolimerizable", mediante cuya expresión se indica en esta Memoria un monómero sulfonado que polimeriza, en presencia de $2 \cdot 10^{-3}$ moles/litro de azobisisobutironitrilo (AIBN) a una concentración de $2 \cdot 10^{-1}$ moles/litro en DMF que contiene 6 moles/litro de agua, a una temperatura de 67°C durante 11 horas, con una conversión en polímero no inferior a 30-40% en peso.

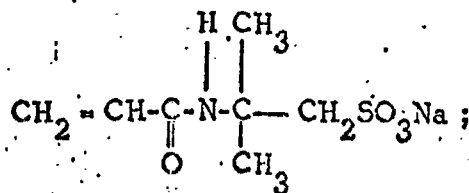
Una clase de tales monómeros está constituida por los ácidos de la serie acrilamidoalcanosulfónico o sus derivados, tales como las sales alcalinas o alcalino-terreas, o las sales de amonio o de otras aminas, que tienen la fórmula general



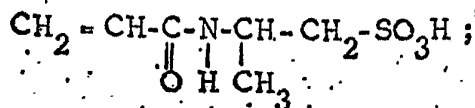
en la que R_1 es hidrógeno o un radical alcoholo de cadena corta, al tiempo que R_2 - R_3 - R_4 - R_5 y R_6 son, cada uno, hidrógeno o un radical alcoholo, cicloalcoholo o arilo.

Son ejemplos específicos de tales comonómeros sulfonados, que se homopolimerizan con conversiones superiores al 50% bajo las condiciones citadas:

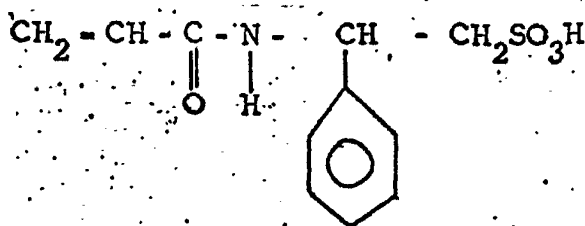
1) 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfonato de sodio, que tiene la fórmula química:



2) ácido 2-acrilamido-propano-sulfónico, que tiene la fórmula



3) ácido 2-acrilamido-2-feniletano-sulfónico, que tiene la fórmula:



No obstante, cualquier monómero sulfonado, significativamente homopolimerizable, puede ser empleado según la invención, aun cuando no pertenezca a la serie antes citada.

Por consiguiente, un objeto de esta invención está constituido por fibras modacrílicas que poseen inflamabilidad reducida y alto brillo, caracterizadas porque están compuestas por una mezcla de un copolímero binario A de acrilonitrilo y un monómero sulfónico significativamente homopolimerizable, según se ha definido anteriormente aquí, con un copolímero binario B de acrilonitrilo y cloruro de vinilideno.

Más particularmente, dichas fibras están caracterizadas porque el copolímero binario A contiene de 88% a 98% de unidades monómeras que provienen de acrilonitrilo, y de 2 a 12% de unidades monómeras que provienen de dicho comonómero sulfónico, y el copolímero binario B contiene de 55% a 88% de unidades monómeras que provienen de acrilonitrilo y de 12% a 45% de unidades mo

nómeras que provienen de cloruro de vinilideno, contienen de la fibra de 12% a 40% en peso de copolímero A y de 88% a 60% en peso de copolímero B.

5 Aquí y más adelante en esta Memoria Descriptiva, los tantos por ciento de unidades monómeras se indican en moles y otros tantos por ciento en peso, a menos que se indique de otro modo.

10 Más preferiblemente, el copolímero de tipo A contiene de 95 a 97% de unidades monómeras que provienen de ACN y de 3 a 5% de unidades monómeras que provienen del monómero sulfonado, y el copolímero de tipo B contiene de 65 a 73% de unidades monómeras que provienen de ACN y de 27 a 35% de unidades monómeras que provienen de cloruro de vinilideno.

15 Las fibras según la invención se preparan mediante hilado en húmedo de una polimezcla - término mediante el cual se indica en la técnica una mezcla íntima y homogénea de polímeros diferentes pero mutuamente compatibles-obtenida mezclando dos soluciones de un copolímero de tipo A y de un copolímero tipo B, respectivamente.

20 El contenido de los dos copolímeros en la polimezcla está comprendido preferiblemente entre 15 y 25% de copolímero A y entre 85 y 75% de copolímero B.

25 Los dos copolímeros binarios, A y B, pueden ser producidos, como es lógico, mediante cualquiera de los métodos de copolimerización de acrilonitrilo conocidos, por ejemplo, en emulsión o dispersión acuosa, en masa o en solución.

30

La polimezcla preferida según la invención, comprende 20% de copolímero de tipo A, que contiene aproximadamente 96% de unidades monómeras que provienen de acrilonitrilo, y aproximadamente 4% de unidades monómeras que provienen del monómero sulfonado; y 80% de copolímero de tipo B, que contiene aproximadamente 70% de unidades monómeras que provienen de acrilonitrilo, y aproximadamente 30% de unidades monómeras que provienen de cloruro de vinilideno.

Otro objeto de esta invención es un procedimiento para la preparación de una polimezcla adaptada a la preparación mediante hilado en húmedo, de fibras de tipo modacrílico de inflamabilidad reducida, que mantienen un brillo estable incluso después de los tratamientos hidrotermales habituales.

Dicho procedimiento se caracteriza porque se obtiene la polimezcla mediante mezclado mecánico, preferiblemente a una temperatura comprendida entre 40°C y 50°C, de un copolímero de tipo A, según se ha definido anteriormente, con un copolímero de tipo B, según se ha definido anteriormente, usándose dichos copolímeros de tipo A y de tipo B en las cantidades en peso especificadas anteriormente en esta Memoria. El orden de introducción de los componentes en la polimezcla no es crítico. Esto significa que la solución del copolímero A puede ser añadida a la del copolímero B, o viceversa, o ambas soluciones pueden ser introducidas simultáneamente.

También es posible obtener la polimezcla mezclando en una proporción adecuada las dos so-

luciones polímeras formadas al término de las polimerizaciones y que contienen los dos copolímeros binarios A y B, antes de destilar de ella los monómeros sin reaccionar. Esta variante tiene la ventaja tecnológica de que es posible usar sólo un aparato de destilación de capa delgada, en especial en un proceso continuo.

Otro objeto de la invención son las polimezclas preparadas mediante el procedimiento antes citado.

Según la presente invención, pueden usarse para preparar las soluciones de la polimezcla, dimetilsulfóxido y dimetilacetamida, además de DMF.

La solución viscosa para hilar puede contener también, además de las polimezclas según la presente invención, otros aditivos empleados habitualmente para este tipo de soluciones polímeras, tales como sales de calcio, bario, zinc, estaño, etc, como estabilizadores del polímero B, y productos que posean propiedades secuestrantes de metales pesados, como estabilizadores del polímero A.

El hilado de las soluciones viscosas, que se efectúa en húmedo conforme a la presente invención, se lleva a cabo por métodos conocidos para este tipo de fibra.

Así pues, por ejemplo, es posible usar una instalación de microhilado que comprenda solamente una boquilla de hilar con un número bajo de orificios, según las especificaciones siguientes:

A) Extrusión

Para obtener la cuenta deseada de

3,3 dtex por filamento en la fibra final, se usa una boquilla de hilar que posee 175 orificios de 65 micras de diámetro.

B) Alimentación de la boquilla de hilar

5 Se usa una microbomba de rueda dentada que suministra 0,6 cc por revolución, controlándose el número de revoluciones de la misma para alimentar a la boquilla de hilar indicada, una cantidad de solución polímera extraída de un recipiente de almacenamiento de 10 2 litros mantenido a 40-50°C, que produzca la cuenta final por filamento requerida. Dado que la cuenta requerida es de 3,3 dtex para todos los ejemplos y la concentración de sólidos en las soluciones empleadas para hacer la fibra modacrílica es la misma para todos los ejemplos, y 15 precisamente 22,5%, nunca se cambia el número de revoluciones.

C) Coagulación

La coagulación se efectúa en una cubeta de 1 metro de largo contenida en un baño mantenido 20 a 12-13°C con un contenido constante de 60% de agua y 40% de DMF.

D) Recogida

Desde la cubeta de coagulación, el hilo es recogido por medio de un dispositivo de rodillo/clavija a la velocidad de 10 metros por minuto. 25

E) Lavado

Desde la cubeta de coagulación el hilo pasa a través de una serie de artesas donde se lava con agua desmineralizada mantenida a 50°C, en contracorriente, hasta que la DMF residual es menor de 0,5% calculada 30

sobre el hilo seco.

F) Estirado

Desde las artesas de lavado el hilo se hace pasar a través de una cubeta de estirado que tiene el mismo tamaño que la cubeta de coagulación, y que contiene agua desmineralizada mantenida a 98-100°C, donde experimenta un estirado en una proporción de 5,5 (5,5X) y desde la cual es recogido con otro dispositivo de rodillo/clavija, a una velocidad de 55 metros por minuto; después de estirar, el hilo pasa a través de una artesa de acabado donde se aplican al mismo producto lubricantes y antiestáticos, conocidos para este fin.

G) Secado

Después de la aplicación del acabado, el hilo entra en un secador de cinta, lo que permite que el hilo se encoja libremente (aproximadamente un 20%), durante el secado al aire.

La fibra así obtenida está lista para ser sometida a los controles especificados para este caso, a saber:

- a) La sección transversal del filamento después de la coagulación es microfotografiada;
- b) Se comprueba el rendimiento de colorante en la fibra final seca, para establecer la cantidad de colorante requerida para obtener en las fibras preparadas según los diversos ejemplos, el mismo matiz de color obtenido en una fibra preferida, según la presente invención, considerada como base de la comparación, cuando se colorea con una cantidad dada de colorante. Como preferida, se ha escogido como fibra de comparación la del Ejemplo 1, y el

matiz de color a obtener en todos los casos es aquel que adquiere la fibra cuando se colorea con 2 gramos de colorante por 100 gramos de fibra seca.

5 El color escogido para este control es un tinte pardo oscuro obtenido usando los tres colorantes siguientes, mezclados en las proporciones que figuran a continuación:

- 10
- 1) MAXILON 2RL AMARILLO = 50%
 - 2) MAXILON GRL ROJO = 24%
 - 3) MAXILON GRL AZUL = 26%

15 El matiz de color obtenido, por ejemplo en la fibra del Ejemplo 1, ha sido obtenido coloreando, mediante procedimientos convencionales, hasta que el colorante ha sido agotado, 5 gramos de fibra en 200 cc de una solución acuosa que contenía 0,1 gramos de una mezcla de dichos colorantes. Por consiguiente sólo el número que corresponde a los gramos de colorante usado por 100 gramos de la fibra en examen, será indicado en el apartado b) de los datos de control. Es evidente que cuanto mayor sea este número, mayor es la opacidad de la fibra.

20 c) Índice ILO.

25 d) determinación del grado de porosidad de la fibra en estado de gel, evaluado midiendo por métodos conocidos, la superficie específica expresada como metros cuadrados por gramo de fibra.

Cuanto mayor es el valor de dicha superficie, más fina es la porosidad de la fibra y por consiguiente mayor su brillo.

30 e) Características dinamométricas de la fibra final.

Los apartados de control a), b) y c) son aquellos que establecen las diferencias en el grado de brillo entre las diversas muestras.

Otro objeto de la presente invención son fibras modacrílicas que poseen inflamabilidad reducida y mantienen un brillo estable cuando se someten a tratamientos hidrotermales, obtenidas a partir de una polimezcla que contiene un copolímero binario de tipo A y un copolímero binario de tipo B, que tienen las composiciones antes indicadas, en las proporciones citadas.

La invención será ilustrada mejor mediante la descripción de cierto número de ejemplos no limitativos, con referencia a los dibujos que se incluyen, que son en su totalidad microfotografías de la sección transversal de los filamentos después de coagulación. Las Figuras 1 a 8 ilustran cada una la sección transversal de los filamentos obtenidos según el ejemplo que tiene el mismo número que la figura.

En los ejemplos, los copolímeros binarios de los tipos A y B, según la presente invención, así como los copolímeros ternarios que tienen las mismas composiciones globales que los citados copolímeros A y B, se obtienen mediante polimerización por tandas en reactores de vidrio de laboratorio de 5 litros equipados adecuadamente para este fin, llevándose a cabo la polimerización en un disolvente en fase homogénea, obteniéndose las fibras respectivas según se ha descrito anteriormente en esta Memoria, usando como baño de coagulación mezclas de disolvente/H₂O, y produciendo una cuenta de aproximadamente 3,3 dtex por filamento en todos los casos.

En los seis primeros ejemplos, el comonomero sulfónico significativamente homopolimerizable es el 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfonato de sodio, antes citado, designado también mediante la palabra AMPSS.

EJEMPLO 1

En este ejemplo se describen las condiciones para obtener dos copolímeros binarios A y B que, combinados en una proporción de 20 partes en peso de A y 80 partes en peso de B, dan lugar a una fibra resistente a la llama, que tiene mucho brillo y está libre de cavidades y proporciona excelentes rendimientos de colorante.

Este ejemplo incorpora las condiciones más preferidas para conseguir el objeto de la presente invención. Dichas condiciones son las siguientes:

A) Condiciones de polimerización para obtener los dos copolímeros de tipo A y B

a) Composición de la mezcla de polimerización (en peso)

Tipo de copolímero	A	B
ACN, %	27,20	24,75
AMPSS, %	4,80	
CH ₂ =CCl ₂ , %		20,25
H ₂ O, %	2,00	6,00
DMF, %	66,00	49,00
Monómeros totales en la mezcla, %	32,00	45,00

b) Tantos por ciento en peso de los comonomeros en las respectivas mezclas de polimerización:

Tipo de copolímero	A	B
ACN, %	85,00	55,00
CH ₂ =CCl ₂ , %	-	45,00
AMPSS, %	15,00	-

5

c) Condiciones de polimerización:

Tipo de copolímero	A	B
Temperatura, °C	67°	52°
Duración, horas	11	13
Catalizador de AIBN (azobisisobutironitrilo), %	0,027	0,2
Estabilizador de ácido málico, %	0,015	-
Estabilizador de parato- luen-sulfonato de zinc, %	-	0,1

10

d) Características de la mezclaobtenida al término de la polimerización

15

Tipo de copolímero	A	B
Sólidos, %	21,0	19,1
Conversión de monómeros en polímero, %	65,6	42,4
Conversión de AMPSS en polímero, %	65,6	-

20

e) Composición y peso molecularde los polímeros:

Tipo de copolímero	A	B
ACN, % en peso	85,00	55,00
en moles	96,07	69,09
AMPSS, % en peso	15,00	-
en moles	3,93	-
CH=CCl ₂ , % en peso	-	45,00
en moles	-	30,91

25

30

f) Características de las solucio-

nes viscosas para hilar.

Sólidos, %	22,5	22,5
DMF, %	77,5	77,5

La solución viscosa para hilar, se obtiene mezclando 20 partes de la solución de polímero A y 80 partes de la solución de polímero B en uno de los mezcladores estático o dinámico conocidos, usados para soluciones polímeras de alta viscosidad.

La fibra obtenida hilando dicha solución tiene la misma composición en peso y en unidades monómeras que la obtenida partiendo del copolímero ternario del Ejemplo 5, a saber:

ACN	61% en peso	74,96 en moles
CH ₂ =CCl ₂	36 " "	24,19 " "
AMPSS	3% " "	0,85 " "

B) Datos de control:

a: véase Fig. 1

b = 2 gramos de colorante

c = 26% de O₂

d = 75 m²/g

e = cuenta, dtex 3,2

tenacidad, g/dtex 2,7

alargamiento, % 33,5

tenacidad del lazo, g/dtex 1,3

encogimiento residual en agua a 100°C, % 0,4

Los datos de control muestran el grado considerable de brillo con respecto a la fibra obtenida partiendo de una solución para hilar de la misma composición que la del Ejemplo 5 (ejemplo de comparación).

En el Ejemplo 2, se demostrará como se obtiene una fibra que posee un grado de brillo todavía superior al del copolímero ternario del Ejemplo de control 5, partiendo de una polimezcla según la invención, incluso cuando la cantidad de monómero sulfonado en la fibra final se hace disminuir en un grado dado.

Se hace bajar el porcentaje de AMPSS, en el ejemplo, haciendo disminuir la cantidad de copolímero binario de tipo A a mezclar con el copolímero de tipo B; como es lógico, la composición de éste último es cambiada también haciendo disminuir el tanto por ciento de $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ en un grado tal que la fibra final contendrá todavía 36% de éste.

EJEMPLO 2

En este ejemplo están tabulados los datos de control relativos a la fibra final que contiene 15 partes en peso de un copolímero A de la misma composición que la descrita en el Ejemplo 1, y 85% partes en peso de un copolímero B que contiene 71,21% de unidades monómeras que provienen de acrilonitrilo y 28,79% de unidades monómeras que provienen de cloruro de vinilideno. Las condiciones para la preparación de los copolímeros A y B son las mismas que las del Ejemplo 1, pero pueden ser variadas de un modo conocido por personas expertas en la técnica.

Datos de Control:

- a: véase Fig. 2
- b = 3,5 gramos de colorante
- c = 26% de O_2

	d = 56 m ² /g	
	e = cuenta, dtex	3,3
	tenacidad, g/dtex	2,6
	alargamiento, %	32
5	tenacidad del lazo, g/dtex	1,3
	encogimiento residual en agua a 100°C, %	0,6

De los datos de control anteriores, se aprecia que cuando se usa una polimezcla, una disminución del contenido de AMPSS hasta 2,25% permite obtener una fibra que tiene características de brillo todavía claramente superiores a las de la fibra del Ejemplo 5.

EJEMPLO 3

En este ejemplo los datos de control están tabulados con relación a la fibra obtenida mezclando 12 partes en peso de copolímero binario A, que contiene 7,16% de unidades monómeras que provienen del AMPSS y 92,84% de unidades monómeras que provienen de ACN, con 88 partes en peso de copolímero binario B que contiene 72,46% de unidades monómeras que provienen de ACN y 27,54% de unidades monómeras que provienen de cloruro de vinilideno.

Datos de control:

25	a: véase fig. 3	
	b = 3 g de colorante	
	c = 26% de O ₂	
	d = 58 m ² /g	
	e = cuenta, dtex	3,1
30	tenacidad, g/dtex	2,6

alargamiento, %	30
tenacidad de 1 lazo, g/dtex	1,2
encogimiento residual en agua a 100°C, %	0,6

5 Los datos anteriores ponen de manifiesto que la fibra tiene características de brillo claramente mejores que las del Ejemplo 5, pero peores que las del Ejemplo 1.

EJEMPLO 4

10 En este ejemplo los datos de control están tabulados con relación a una fibra final que todavía contiene 0,9% de unidades monómeras que provienen del AMPSS, 31,84% de unidades monómeras que provienen de cloruro de vinilideno, y 67,26% de unidades monómeras
15 que provienen de acrilonitrilo.

Dicha fibra se prepara a partir de una solución viscosa constituida por una polimezcla obtenida mezclando 20 partes en peso de un copolímero A de la misma composición que la del Ejemplo 1, con 80 partes
20 en peso de un copolímero B que contiene 41,29% de unidades monómeras que provienen de cloruro de vinilideno, y 58,71% de unidades monómeras que provienen de acrilonitrilo.

25 Este ejemplo tiene el propósito de demostrar que cuando el tanto por ciento de $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ en la fibra final se aumenta hasta aproximadamente 32% en términos de unidades monómeras, se obtiene una fibra que es todavía más brillante que la del Ejemplo 5.

Datos de control:

30 a: véase Fig. 4

b = 2,6 g de colorante

c = 29% de O₂

d = 60 m²/g

e' = cuenta, dtex

3,2

5 tenacidad, g/dtex

2,0

alargamiento, %

36

tenacidad del lazo, g/dtex

1

Encogimiento residual en agua a 100°C, %

1,45

10 EJEMPLO 5

En este ejemplo, que no es una ilustración de la invención, sino que es un ejemplo de comparación, se indican, con fines de comparación, las condiciones relativas a la producción de un copolímero ternario que contiene : 0,85% de unidades monómeras que provienen de AMPSS, 24,19% de unidades monómeras que provienen de CH₂=CCl₂ y 74,96% de unidades monómeras que provienen de ACN. Las características y los datos de control relativos a la fibra obtenida de este modo, que es opaca y tiene un rendimiento de colorante bajo, son los siguientes:

A) Condiciones de polimerización

a) Composición de la mezcla de po-

limerización:

25	ACN, %	27,81
	CH ₂ =CCl ₂ , %	16,20
	AMPSS, %	0,99
	H ₂ O, %	3,00
	DMF, %	52,00
30	Monómeros totales, %	45,00

b) Tantos por ciento en peso de los tres comonómeros en la mezcla de polimerización

5	ACN, %	61,80
	CH ₂ =CCl ₂ , %	36,00
	AMPSS, %	2,20

c) Condiciones de polimerización:

10	temperatura, °C	52°
	duración, horas	13
	catalizador de AIBN, %	0,2
	estabilizador, %	0,1

d) Características de la mezcla obtenida al término de la polimerización:

15	Contenido de polímero, %	20,30
	Conversión de monómero en polímero, %	45,00
	Conversión del AMPSS en polímero, %	61,50

e) Composición y características del polímero obtenido:

20	ACN	61% en peso	74,96% en moles
	CH ₂ =CCl ₂	36% " "	24,19% " "
	AMPSS	3% " "	0,85% " "

f) Características de la solución viscosa para hilar obtenida después de recuperar los monómeros sin reaccionar mediante destilación en vacío:

25	Sólidos, %	22,5
	DMF, %	77,5
	Temperatura de almacenamiento, °C	40°

30 Las condiciones de hilado son como las indicadas anteriormente.

B) Datos de control

a: véase Fig. 5

b = 6 g de colorante

c = 26% de O₂d = 35 m²/g

e = cuenta, dtex 3,3

tenacidad, g/dtex 2,4

alargamiento,% 30,4

tenacidad del lazo, g/dtex 1,2

encogimiento residual en agua a 100°C,% 0,5

Los datos de control ponen de manifiesto claramente la opacidad de la fibra, tanto debido a la presencia de cavidades, mostradas en la Fig. 5, como al mayor consumo de colorante (6g) en comparación con la fibra del Ejemplo 1 (2g) y al bajo valor de la superficie específica de la fibra (35 m²/g).

EJEMPLO 6

Este ejemplo describe las condiciones operatorias y las características de una fibra obtenida mezclando las dos soluciones polímeras obtenidas al término de las polimerizaciones del Ejemplo 1.

Después de mezclarlos, los monómeros volátiles sin reaccionar son eliminados mediante destilación en vacío y se obtiene la polimezcla, que está constituida por una solución al 22,5% en peso de un material polímero constituido por 61% en peso de acrilonitrilo, 36% en peso de cloruro de vinilideno, y 3% en peso de 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfonato de sodio, que corresponde a aproximadamente 131 miliequivalentes (meq)

de sulfónico por kg de polímero.

Hilando dicha solución bajo las condiciones de los ejemplos anteriores, se obtiene una fibra que tiene los datos de control siguientes:

5	a: véase Fig. 6	
	b = 2,1 g de colorante	
	c = 26% de O ₂	
	d = 75 m ² /g	
	e = cuenta, dtex	3,1
10	tenacidad, g/dtex	2,65
	alargamiento, %	32,8
	tenacidad del lazo, g/dtex	1,25

Los datos de control muestran la más perfecta identidad de características con respecto a la fibra de Ejemplo 1 y prueban que mezclando las dos soluciones antes de la destilación no resultan afectadas las características de la fibra.

EJEMPLO 7

Este ejemplo indica las condiciones operatorias y las características de una fibra obtenida usando, para la producción del copolímero binario A de acrilonitrilo y comonomero sulfónico, ácido 2-acrilamido-propano-sulfónico en lugar del 2-acrilamido-metilpropano-sulfonato de sodio usado en los Ejemplos 1 a 6, con lo que se obtiene una fibra que es bastante semejante en cuanto a brillo y a rendimiento de colorante, a la del Ejemplo 6. Para hacer válida la comparación, el copolímero binario de acrilonitrilo/sulfonato se prepara de tal modo que el número de miliequivalentes de ácido por kg de

polímero es aproximadamente igual al del Ejemplo 6, o sea, aproximadamente 650.

Dicho copolímero se obtiene polimerizando a 67°C, durante 11 horas, 27,9 partes en peso de acrilonitrilo y 4,10 partes en peso de ácido 2-acrilamido-propano-sulfónico en 2 partes en peso de agua y 66 partes en peso de DMF, en presencia de 0,027 partes en peso de AIBN y 0,015 partes en peso de estabilizador de ácido málico. Al término de la polimerización, la mezcla contiene 20% de un copolímero que comprende 87,0% en peso de acrilonitrilo y 13,0% en peso de ácido 2-acrilamido-propano-sulfónico, que corresponde a aproximadamente 660 miliequivalentes por kg de polímero. Se mezclan 20 partes en peso de dicha mezcla de polimerización final con relación al primer copolímero binario A de acrilonitrilo/sulfonato, con 84 partes en peso de la mezcla de polimerización final con relación al copolímero binario de acrilonitrilo/cloruro de vinilideno usado en el Ejemplo 1 y que contenía 19,1% en peso de un copolímero constituido por 55% en peso de acrilonitrilo y 45% en peso de cloruro de vinilideno.

Después de mezclar, los monómeros volátiles sin reaccionar se eliminan por destilación en vacío y se obtiene la polimezcla que está constituida por una solución al 22,5% de un polímero que contiene 61,4% en peso de acrilonitrilo y 30% en peso de cloruro de vinilideno, y 2,6% en peso de ácido 2-acrilamido-propano-sulfónico, que corresponde a aproximadamente 130 miliequivalentes de ácido.

Hilando dicha solución bajo las

mismas condiciones que en el Ejemplo 6, se obtiene una fibra que posee los siguientes datos de control:

a = véase Fig. 7

b = 2 g de colorante

c = 26% de O₂

d = 77 m²/g

e = cuenta, dtex por filamento	3,2
tenacidad, g/dtex	3,58
alargamiento, %	33,2
tenacidad del lazo, g/dtex	1,23

Los datos de control muestran que no hay prácticamente diferencia con los del Ejemplo 6.

EJEMPLO 8

Este ejemplo indica las condiciones operativas y los datos de control relativos a una fibra obtenida usando como comonomero sulfónico, para la producción del copolímero binario A de acrilonitrilo/sulfonato, ácido 2-acrilamido-2-feniletano-sulfónico, ácido que proporciona una fibra que es bastante semejante en lo que se refiere a brillo y rendimientos de colorante, a las de los ejemplos anteriores.

En este caso también el copolímero binario A de acrilonitrilo/sulfonato se produce de tal modo que el contenido de miliequivalentes de ácido por kg de polímero es aproximadamente igual a los de los ejemplos anteriores, o sea aproximadamente 650.

Dicho copolímero se obtiene polimerizando a 67°C durante 11 horas, 27,00 partes en peso de acrilonitrilo y 5,00 partes en peso de ácido 2-acrila

5 mido-2-feniletano-sulfónico en 2 partes en peso de agua y 66 partes en peso de DMF, en presencia de 0,027 partes en peso de AIBN y 0,015 partes en peso de estabilizador de ácido málico. Al término de la polimerización, la mezcla contiene 20% en peso de un copolímero constituido por 83,3% en peso de acrilonitrilo y 16,7% en peso de ácido 2-acrilamido-2-feniletano-sulfónico, que corresponde a un contenido de aproximadamente 655 meq de ácido por kg de polímero.

10 20 partes en peso de dicha mezcla de polimerización final se mezclan con 84 partes en peso de la mezcla de polimerización final relativa al copolímero binario de acrilonitrilo/cloruro de vinilideno usado en los ejemplos anteriores, o sea que contiene 19,1% en peso de un copolímero B constituido por 55% en peso de acrilonitrilo y 45% en peso de cloruro de vinilideno.

15 Después de mezclar, los monómeros volátiles sin reaccionar son eliminados mediante destilación en vacío y se obtiene una solución al 22,5% de un material polímero compuesto por 60,66% en peso de acrilonitrilo, 36% en peso de cloruro de vinilideno y 3,34% en peso de ácido 2-acrilamido-2-feniletano-sulfónico, que corresponde a aproximadamente 130 meq de ácido por kg de polímero.

20 Hilando dicha solución bajo las mismas condiciones que en los ejemplos anteriores, se obtiene una fibra que posee los datos de control siguientes:

a: véase Fig. 8

b = 2,1 g de colorante

c = 26% de O₂

d = 78 m²/g

e = cuenta, dtex por filamento 2,98

tenacidad, g/dtex 2,63

5 Alargamiento, % 31,9

tenacidad del lazo, g/dtex 1,28

En este caso también los datos de control muestran que prácticamente no hay diferencia entre las fibras de los ejemplos anteriores según la inven
10 ción, y la de este ejemplo.

15

20

25

30

1:

REIVINDICACIONES

5

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:

10

1ª.- Procedimiento para la preparación de fibras modacrílicas que poseen inflamabilidad reducida y alto brillo, caracterizado porque se preparan un copolímero binario A de acrilonitrilo y un monómero sulfonado significativamente homopolimerizable, según se ha definido en la Memoria, y un copolímero binario B de acrilonitrilo y cloruro de vinilideno, se mezclan dichos dos copolímeros binarios para obtener una polimezcla, y la polimezcla se hila en húmedo para producir las fibras.

15

20

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el copolímero binario A contiene de 88% a 98% de unidades monómeras que provienen de acrilonitrilo, y de 2% a 12% de unidades monómeras que provienen de dicho comonómero sulfónico, y el copolímero binario B contiene de 55% a 88% de unidades monómeras que provienen de acrilonitrilo y de 12% a 45% de unidades monómeras que provienen de cloruro de vinilideno, conteniendo la fibra de 12% a 40% en peso de copolímero A y de 88% a 60% en peso de copolímero B.

25

30

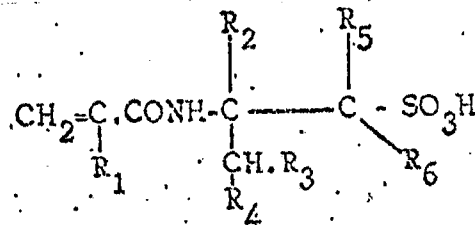
3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el copolímero A contiene de 95% a 97% de unidades monómeras que provienen de acrilonitrilo y de

6

1. 3% a 5% de unidades monómeras que provienen del comonomero sulfónico, y el copolímero B contiene de 65% a 73% de unidades monómeras que provienen de acrilonitrilo y de 27% a 35% de unidades monómeras que provienen de cloruro de vinilideno, conteniendo la fibra de 15% a 25% en peso de copolímero A y de 85% a 75% de copolímero B.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque comprenden aproximadamente 20% en peso de copolímero A, que contiene aproximadamente 96% de unidades monómeras que provienen de acrilonitrilo y aproximadamente 4% de unidades monómeras que provienen del comonomero sulfonado, y aproximadamente 80% en peso de copolímero B, que contiene aproximadamente 70% de unidades monómeras que provienen de acrilonitrilo y aproximadamente 30% de unidades monómeras que provienen de cloruro de vinilideno.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el comonomero sulfónico significativamente homopolimerizable se escoge del grupo que consta de los ácidos de la serie acrilamido-alcanosulfónica que posee la fórmula general



en la que R_1 es hidrógeno o un radical alcohilo de cadena corta y R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y R_6 son cada uno hidrógeno o un radical alcohilo, cicloalcohilo o arilo, y de las sales de dichos ácidos.

to

1 6ª.- Procedimiento según la reivindicación
4ª, caracterizado porque el comonomero sulfónico se escoge
del grupo que consta de 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfon
ato de sodio, ácido 2-acrilamido-propano-sulfónico y ácido
5 2-acrilamido-2-feniletano-sulfónico.

 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación
1ª, caracterizado porque se mezcla a una temperatura com-
prendida entre 40º y 50ºG, de 12% a 40% en peso de un
copolímero binario A de acrilonitrilo y un comonomero sul-
fónico significativamente homopolimerizable, con una can-
10 tidad entre 60% y 88% en peso de un copolímero binario B
de acrilonitrilo y cloruro de vinilideno.

 8ª.- Un procedimiento según la reivindicación
1ª, caracterizado porque los copolímeros binarios A y B se
15 preparan por separado mediante polimerización, porque las
dos soluciones obtenidas al término de las polimerizacio-
nes se mezclan en la proporción deseada, y porque sucesi-
vamente los monómeros volátiles sin reaccionar se separan
por destilación.

20 9ª.- Un procedimiento según la reivindicación
1ª, caracterizado porque la polimezcla se hila en húmedo
preparando una solución viscosa para hilar constituida por
una solución de dicha polimezcla en una mezcla de agua y
un disolvente escogido del grupo que consta de dimetilfor-
25 mamida, dimetilacetamida y dimetilsulfóxido, y porque la
solución se hila en húmedo.

 10ª.- Un procedimiento según la reivindica-
ción 9ª, caracterizado porque la solución para hilar se
hila en un baño de coagulación que contiene agua y el di-
30 solvente de la solución para hilar.

1 11ª.- Un procedimiento según la reivindicación
10ª, caracterizado porque el disolvente de la solución pa-
ra hilar es dimetilformamida, y el baño de coagulación con-
tiene aproximadamente 40% en peso de dimetilformamida y
5 aproximadamente 60% en peso de agua.

12ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE
FIBRAS MODACRILICAS".

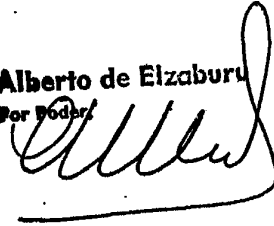
Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
tecede, representado en los dibujos que se acompañan y pa-
10 ra los fines que se han especificado.

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

Madrid, 05. ABR. 1979

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder



15

20

25

30

29038

JL/





FIG.1



FIG.2

FIG.3



Alberto de Siqueira
Por Poder



FIG. 4



FIG. 5

Alberto de S. S. S. S.
For Fed.

FIG.6

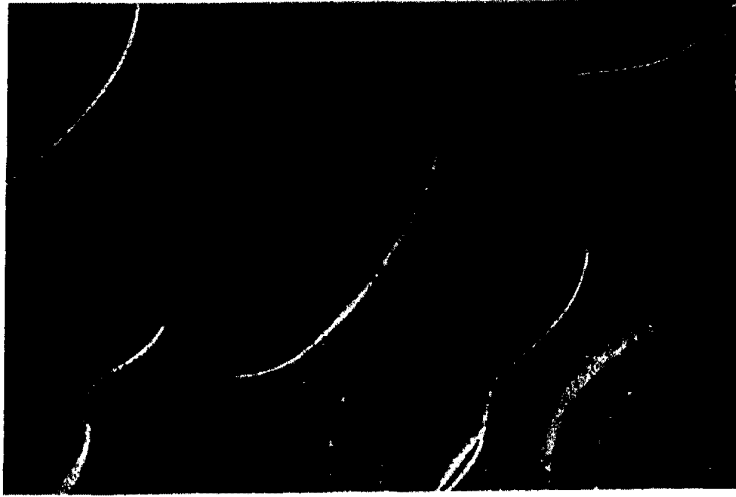
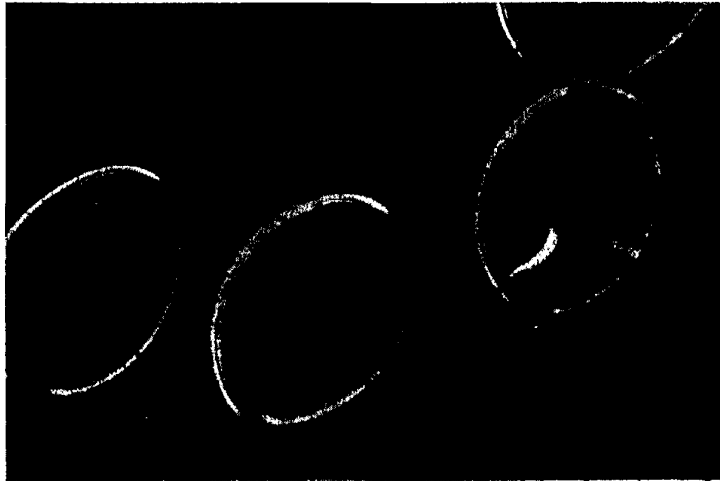


FIG.7



FIG.8



Alberto de Sica
For Power