

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	10 A1
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
		12.5.78

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
23504 A/77	13.5.77	Italia
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	D01F	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR FIBRAS MODACRILICAS QUE TIENEN ALTA RETRACCION, INFLAMABILIDAD REDUCIDA Y ALTO BRILLO"		
71 SOLICITANTE (S)		
SNIA VISCOSA Societa Nazionale Industria Applicazioni Viscosa s.p.a.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
18, Via Montebello, Milan, Italia		
72 INVENTOR (ES)		
Giorgio Cazzaro, Domenico Malgeri, Giancarlo Matera y Antonino Cavallaro		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		(P.- 69.026)

IFG

BAD ORIGINAL

1 La invención se refiere a fibras modacrílicas o
acrílicas modificadas, a saber, fibras constituidas por
copolímeros de acrilonitrilo con otros comonomeros copoli-
merizables con él y en las que el acrilonitrilo está pre-
5 sente en cantidades de 50 a 85% inclusive, que poseen in-
flamabilidad reducida, alto brillo y alta retracción, y a
un procedimiento para su fabricación.

 De acuerdo con las normas de esta técnica, las
fibras que tienen una retracción de al menos 35%, medida
en las condiciones que se especificarán más adelante en
10 esta memoria, se considera que son fibras de alta retrac-
ción.

 Las fibras de dicho tipo son deseables en parti-
cular para la fabricación de pieles sintéticas. Dicha fa-
bricación requiere el uso de fibras de alta retracción que
15 tengan también propiedades mecánicas adecuadas y un brillo
satisfactorio; además, es sumamente deseable para esta apli-
cación particular que la fibra tenga una inflamabilidad re-
ducida.

 El problema de la obtención de tales fibras no
20 ha encontrado una solución completa y satisfactoria en la
técnica hasta ahora. Conforme al leer saber y entender de
la firma solicitante, no existe en el mercado ninguna fi-
bra acrílica modificada que tenga inflamabilidad reducida
y alta retracción, adecuada para la producción de pieles
25 de imitación.

 Se conocen actualmente métodos para producir fi-
bras de tipo acrílico modificado de alta inflamabilidad y
alta retracción, pero aquéllos implican procedimientos de
30 fabricación que son notablemente más complicados que los

1 - nen bajo una tensión suficiente para evitar la contrac-
ción de las mismas; y

6) las fibras se someter a un segundo secado efectuado ba-
jo tensión por medio de aire a una temperatura inferior a
70°C.

5 Es obvio que éste es un tratamiento discontinuo
bastante complicado que requiere tiempos extremadamente
largos y por consiguiente secaderos muy grandes y costo-
sos, ya que el secado final debe tener lugar a temperaturas
bastante bajas. Por esta razón, el tratamiento eleva consi-
10 derablemente el coste de producción de la fibra.

La técnica conocida no describe ningún sistema
más sencillo para producir fibras acrílicas y acrílicas
modificadas de alta retracción, y la fabricación de tales
fibras con baja inflamabilidad ni siquiera se considera
15 en los procedimientos conocidos, al menos no con respecto
a valores del índice LOI de 26 como mínimo.

Está claro que sería sumamente deseable propor-
cionar un procedimiento para la preparación de un copolí-
mero adaptado para la fabricación de fibras que posean al-
20 ta retracción, inflamabilidad reducida, brillo elevado, y
características mecánicas adecuadas, lo bastante sencillo
para realizarse en las instalaciones utilizadas general-
mente para la fabricación de fibras acrílicas y acrílicas
modificadas clásicas.

25 La firma solicitante ha resuelto el problema an-
tes indicado proporcionando un procedimiento por medio del
cual se obtienen fibras que tienen alta retracción e infla-
mabilidad baja y todas las características deseadas median-
30 te operaciones que se pueden llevar a cabo en instalacio-

1 empleados para las fibras acrílicas clásicas. Un procedi-
miento de esta clase se describe, por ejemplo, en la paten-
te británica N.º 998.990, que describe la preparación de fi-
bras a partir de copolímeros binarios de acrilonitrilo y,
p.ej., acetato de vinilo, y menciona la posibilidad de pro-
5 ducir copolímeros ternarios de acrilonitrilo, una vinilpi-
ridina o vinilimidazol, y metacrilonitrilo o cloruro de vi-
nilo, o incluso, utilizar mezclas de interpolímeros bina-
rios. En cualquier caso, dichos polímeros no tienen infla-
mabilidad reducida, ya que para considerarse como fibras
10 de inflamabilidad reducida, las fibras han de tener un ín-
dice de LCI de como mínimo 26.

Para obtener una retracción alta, se adopta en
dicha patente un procedimiento bastante complicado, que
comprende las etapas siguientes:

- 15 1) Después de coagulación, las fibras sufren un alarga-
miento reducido, con una relación de estirado de 1,5 a
2,5 (en lugar de las relaciones de estirado de 5 a 6 que
son habituales para las fibras acrílicas clásicas) en un
baño de agua hirviente y un lavado subsiguiente y acabado
20 con agentes antiestáticos y lubricantes adecuados;
- 2) después del acabado, las fibras se secan en rodillos
de calandrado calentados internamente a 120°C;
- 3) se hace que las fibras se contraigan libremente por
tratamiento con vapor de agua saturado a una presión de
25 2,46 a 3,87 kg/cm²;
- 4) después de la contracción, las fibras sufren un segun-
do alargamiento con relaciones de estirado de 1,3 a 3, en
un baño de agua mantenido entre 70° y 95°C;
- 30 5) las fibras se enfrían después, mientras que se mantie-

1 nes normales para la producción de fibras acrílicas y acrí-
licas modificadas y las cuales operaciones son por tanto
notablemente simplificadas en comparación con las conoci-
das para fines similares.

5 La invención está basada en una combinación de
prescripciones en cuanto a composición y procedimiento que
se indican más adelante en esta memoria.

De acuerdo con la invención, la mezcla de hilado
a partir de la cual se hilan las fibras está constituida
por una solución en un disolvente orgánico de hilado mis-
10 cible con el agua -el cual es preferiblemente dimetilfor-
mamida (que se indica más adelante en esta memoria como
DMF) pero que puede ser también otro disolvente tal como
dimetilacetamida o sulfóxido de dimetilo- de una mezcla de
copolímeros derivada de acrilonitrilo, un éster vinílico
15 seleccionado preferiblemente entre acrilato de metilo, ace-
tato de vinilo y metacrilato de metilo, y al menos un monó-
mero insaturado que contiene al menos un grupo sulfónico,
en la que las unidades derivadas de acrilonitrilo están pre-
sentes en una cantidad comprendida entre 50 y 85% en peso
20 y las derivadas del éster vinílico en una cantidad compren-
dida entre 3 y 6% en peso. Después de la coagulación, la
fibra coagulada se estira en agua caliente o en una mezcla
de agua y el disolvente de hilado, con una relación de es-
tirado de 1,5 a 4,5; subsiguientemente se somete a secado
25 con aire caliente a temperaturas comprendidas entre 100° y
130°C mientras que se deja que se contraiga simultáneamen-
te; y posteriormente se somete aquélla a un estirado adi-
cional en caliente en aire a una temperatura comprendida
30 entre 50° y 100° con una relación de estirado de 1,5 a 3,5.

1 Adicionalmente, de modo preferible, el monómero que contie-
ne al menos un grupo sulfónico se selecciona entre los mo-
nómeros que se homopolimerizan a una concentración de $2 \times$
 10^{-1} moles por litro, en DMF que contiene 6 moles/litro
5 de agua, en presencia de 2×10^{-3} moles por litro de azoiso-
butironitrilo, a una temperatura de 67°C , alcanzándose al
cabo de 11 horas un grado de conversión de al menos 35%.

Los monómeros sulfónicos que satisfacen dicha condición se
denominarán "significativamente homopolimerizables", y de-
be entenderse que esta expresión, tal como se utiliza en
10 las reivindicaciones, significa que el monómero se homopo-
limeriza en las condiciones y con el grado de conversión
especificados anteriormente en esta memoria. Los monómeros
sulfónicos utilizados hasta ahora en la técnica para la fa-
bricación de los productos a los que se refiere la inven-
15 ción, no son "significativamente homopolimerizables", y no
proporcionan, o proporcionan en un grado notablemente in-
ferior, las propiedades deseables que proporciona esta in-
vención. Todavía preferiblemente, se cumplen las condicio-
nes siguientes:

- 20 a) El estirado en agua se efectúa a una temperatura com-
prendida entre 80° y 100°C .
b) El secado al aire se efectúa a temperaturas compendi-
das entre 110° y 120°C .
25 c) El estirado en caliente al aire se efectúa a temperatu-
ras comprendidas entre 70° y 80°C .

Las temperaturas adecuadas para el estirado en
agua se seleccionan lo bastante altas para no causar rotu-
ras de filamentos. Generalmente puede leerse ya una rela-
30 ción de estirado de 1,5 a aproximadamente $30-40^{\circ}\text{C}$, si bien

1 relaciones mayores requieren temperaturas más altas, hasta
la temperatura de ebullición. Las temperaturas más adecua
das están comprendidas entre el punto de ebullición y las
temperaturas que se calculan para cada relación de estira
do a partir de la fórmula siguiente: $t = 15.X + 17,5$, don
5 de "X" es la relación de estirado.

Preferiblemente, dicha mezcla de copolímeros es
tá presente en la solución en cantidades globales que va
rían desde 20 a 30% en peso del peso total de la solución
y, como un todo, aquélla contiene unidades monómeras en
10 los siguientes porcentajes en peso con respecto al peso
total de los copolímeros: acrilonitrilo, de 50 a 85%; clo
ruro de vinilideno desde 10,5 a 40,5%; el monómero que con
tiene al menos un grupo sulfónico de 1,5 a 3,5%; y las uni
dades que derivan del éster vinílico de 3 a 6%.

15 La mezcla de hilado se prepara utilizando uno u
otro de los dos métodos siguientes:

a) se preparan separadamente dos copolímeros, preferible
mente por copolimerización en el disolvente de hilado,
que tiene las composiciones preferidas siguientes:
20 el primero, un copolímero binario, está constituido
por acrilonitrilo y el monómero que contiene al menos
un grupo sulfónico, y en él, el contenido de acriloni
trilo varía desde 63 a 92% en peso y el contenido de
monómero sulfónico varía desde 37 a 8% en peso; y el
25 otro es un copolímero ternario constituido por acri
lonitrilo, cloruro de vinilideno y éster vinílico, en el
que el contenido de acrilonitrilo es de 32 a 76% en pe
so, el contenido de cloruro de vinilideno de 20 a 57%
30 en peso, y el contenido de éster vinílico de 4 a 11%

- 1 en peso; y las soluciones de los dos copolímeros en el
mismo disolvente de hilado se mezclan en proporciones
tales que la mezcla de copolímeros resultante tenga la
siguiente composición preferida en peso: unidades deri-
5 vadas de acrilonitrilo, de 50 a 85%, unidades deriva-
das de cloruro de vinilideno de 10,5 a 40,5%, unida-
des derivadas del monómero que contiene al menos un
grupo sulfónico, de 1,5 a 3,5%, y unidades que deri-
var del éster vinílico de 3 a 6%; o bien opcionalmen-
te
- 10 b) se prepara el copolímero binario como se indica en a)
por una primera copolimerización en solución en el di-
solvente de hilado, la solución resultante (A) se aña-
de a una solución (B) de los comonomeros del copolíme-
to ternario definido anteriormente en esta memoria, y
15 el todo se somete a una segunda copolimerización, sien-
do la cantidad de solución (A) añadida tal que el ma-
terial polímero final resultante tenga la composición
preferida siguiente en peso: unidades derivadas de
acrilonitrilo, de 50 a 85%, unidades derivadas de clo-
20 ruro de vinilideno de 10,5 a 40,5%, unidades deriva-
das del monómero que contiene al menos un grupo sulfó-
nico de 1,5 a 3,5%, y unidades derivadas del éster vi-
nílico de 3 a 6%.

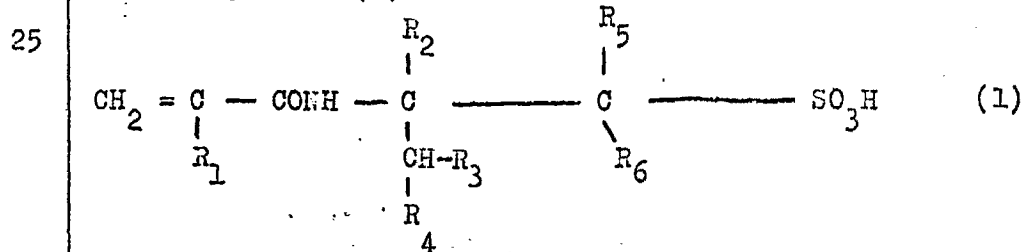
Después de la extrusión de la mezcla de hilado
25 obtenida en uno u otro de los procedimientos antes cita-
dos, y la coagulación de aquélla es un baño constituido
por una mezcla de agua y el disolvente orgánico de hilado,
la fibra coagulada se estira a relaciones de estirado com-
30 prendidas preferiblemente entre 2 y 4 en agua o mezclas

1 agua/disolvente a las temperaturas especificadas anterior-
 mente en esta memoria, y se somete subsiguientemente a se-
 cado con aire caliente a las temperaturas especificadas an-
 teriormente en esta memoria mientras que se deja simultá-
 neamente que se contraiga en una proporción de aproximada-
 5 mente 25-30%, después de lo cual la fibra se somete a un
 estirado en caliente adicional al aire a las temperaturas
 especificadas anteriormente en esta memoria, con una rela-
 ción de estirado comprendida preferiblemente entre 1,5 y 3.

La composición copolimera obtenida de acuerdo
 10 con la invención permite obtener una fibra que está ya
 exenta de poros en el momento de su coagulación y que man-
 tiene dicha estructura durante la totalidad de las fases
 de hilado, de tal modo que se obtiene una fibra brillante
 que tiene todas las propiedades requeridas: un resultado
 15 que no podía conseguirse por las técnicas conocidas con
 anterioridad.

En la presente descripción, debe entenderse que
 la palabra "copolímero", a no ser que se especifique otra
 cosa, se aplica a cualquier producto polímero en la forma
 20 ción del cual ha participado más de un monómero.

Preferiblemente, el monómero que contiene al me-
 nos un grupo sulfónico empleado es una sal (preferiblemen-
 te una sal alcalina o de amonio) de un ácido que tiene la
 fórmula general (1).



1 donde R_1 representa un átomo de hidrógeno o un radical alcohilo de cadena corta, y R_2, R_3, R_4, R_5, R_6 , iguales o diferentes unos de otros, presentan un átomo de hidrógeno o un radical alcohol, cicloalcohol o arilo.

5 El ácido preferido que tiene la fórmula general (1) es el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.

La fibra obtenida por el procedimiento definido anteriormente en esta memoria tiene un brillo satisfactorio, contracción superior al 35%, y características dinamo-métricas adecuadas para la fabricación de pieles sintéticas.

Los objetos de la invención son el procedimiento antes indicado, la fibra que deriva del mismo, las composiciones de materia constituidas por las masas viscosas hilables que se obtienen por los métodos descritos, así como el procedimiento de hilado descrito, el cual es esencialmente un procedimiento en tres etapas sin discontinuidades en lugar de un procedimiento discontinuo en seis etapas como el de la técnica anterior, y, lo que es aún más importante, no comprende ninguna etapa a temperatura baja que requiera un tratamiento prolongado y por consiguiente aparatos de grandes dimensiones. Dicho procedimiento, por esta razón, puede llevarse a cabo en las instalaciones ya existentes para fabricación de fibras acrílicas modificadas o para la fabricación de fibras acrílicas clásicas sin introducción de otras etapas y/u otros aparatos.

Los ejemplos siguientes son ilustrativos pero no limitantes. En dichos ejemplos, se obtienen los diversos copolímeros binarios, terciarios y cuaternarios de acuerdo con la presente invención a partir de la copolimeriza-

1 - ción llevada a cabo en fase homogénea en un disolvente en reactores equipados adecuadamente; las fibras respectivas como baño coagulante una mezcla de disolvente (DMF) y agua, y produciendo un título de 0,25 tex por filamento. Las condiciones de tratamiento en los Ejemplos 1 a 4 son:

- 5 α) Estirado en agua a 30°C, con una relación de estirado igual a 2, de la fibra coagulada en un baño que contiene 40% en peso de DMF y 60% en peso de agua a 15°C;
- β) secado al aire a 110°C-120°C con contracción libre hasta un grado de 25-30%;
- 10 γ) estirado en caliente al aire a 70-80°C con una relación de estirado igual a 2.

 Los Ejemplos 5 y 6 se llevan a cabo en condiciones diferentes, como se especificará. Sin embargo, los ejemplos pueden repetirse con resultados satisfactorios variando en cualquier grado deseado los parámetros de tratamiento dentro de los límites especificados anteriormente en esta memoria para cada uno de ellos. En particular, debe observarse que las relaciones de estirado para el estirado al aire, que, como se ha expuesto, pueden variar de 1,5 a 3,5, pueden obtenerse a temperaturas más altas o más bajas, pero por encima de 100°C las características de la fibra pueden deteriorarse debido a un indeseable endurecimiento de la misma, mientras que por debajo de 50°C aparecen excesivas e inaceptables roturas de filamentos.

25 Las fibras obtenidas se someten después a los ensayos de control siguientes que ilustren las características de la fibra que se pueden obtener de acuerdo con la presente invención:

30

01068

1

a) RETRACCION

5

10

La retracción de la fibra se mide por la contracción porcentual que la fibra sufre cuando se mantiene en una estufa con tiro de aire durante 20 minutos a la temperatura de 140°C en condiciones de contracción libre. La contracción se mide sobre muestras de ensayo de fibras de 5 cm de longitud, las cuales están sujetas en sus extremos por dos pinzas montadas sobre un bastidor adecuado, estando fijada una de dichas pinzas y la otra libre de deslizarse de tal modo que no interfiera con la contracción de la fibra.

La contracción de las fibras que constituyen el objeto de la presente invención debe ser como mínimo 35%.

15

b) GRADO DE BRILLO

20

El grado de brillo se determina utilizando un fotogoniómetro tipo Zeiss GP2 en el cual se dirige un rayo de luz sobre la fibra en un ángulo de incidencia de 45°. El rayo de luz incidente produce un rayo de luz reflejado que forma análogamente un ángulo de 45° con la superficie contra la que choca el rayo de luz incidente, así como luz difusa en una dirección perpendicular a dicha superficie.

25

Este método proporciona una medida instrumental del grado de brillo que coincide con el grado máximo posible perceptible a simple vista, y que se expresa como el índice de Lustre (Ls), definido por la fórmula siguiente, en la que:

30

R_R = intensidad de luz reflejada

R_d = intensidad de la luz difundida

1 $R_I =$ intensidad de la luz incidente

$$L_s = \frac{R - R_d}{R} \cdot 100$$

5 El índice de lustre L_s adquiere el valor 100 en el caso de una superficie perfectamente reflectante en la que $R_R = R_I$ y $R_d = 0$, y el valor 0 en el caso de una superficie perfectamente difusora en la que $R_R = R_d$, siendo ambos menores que R_I .

10 c) GRADO DE INFLAMABILIDAD

El grado de inflamabilidad se mide por el índice LOI (Índice de Oxígeno Limitante), que se determina de acuerdo con el método ASTM - D 2863 - 70.

15 Se considerará que los productos que tienen un índice LOI de al menos 26, tienen inflamabilidad reducida.

d) CARACTERÍSTICAS DINAMOMÉTRICAS

20 Las características dinamoétricas que se determinan son:

- 1) Título del filamento en tex
- 2) Tenacidad en g/tex
- 3) Alargamiento de rotura en porcentaje.

25 EJEMPLO 1

En este ejemplo se indican las condiciones relativas a la preparación de los dos copolímeros, binario y ternario, de acuerdo con el método para preparación de la

1 mezcla de hilado, indicado en a) anteriormente en esta memoria, los cuales copolímeros, combinados en la relación de 20 partes del primero a 80 partes del segundo, proporcionan una fibra brillante y resistente a la llama, que tiene un porcentaje de contracción, en las condiciones previamente ilustradas, mayor que el mínimo de 35% requerido.

5 El copolímero binario se obtiene por copolimerización, a 61°C durante 11 horas, de 27,2 partes en peso de acrilonitrilo, 4,8 partes en peso de sulfonato de 2-acrilamido-2-metilpropano y sodio (denominado de aquí en adelante "derivado sulfónico") en 2 partes de agua y 66 partes de dimetilformamida, en presencia de 0,027 partes en peso de azoisobutironitrilo y 0,015 partes en peso de un estabilizador (ácido málico), obteniéndose, después de la destilación de los monómeros volátiles que no han reaccionado, una solución que contiene 22,5% de polímero.

10 El copolímero ternario se obtiene por copolimerización, a 51°C durante 13 horas, de 22,54 partes en peso de acrilonitrilo, 20,70 partes en peso de cloruro de vinilideno y 2,76 partes en peso de metacrilato de metilo en 6 partes en peso de agua y 48 partes en peso de dimetilformamida, en presencia de 0,2 partes en peso de azoisobutironitrilo y 0,1 partes en peso de paratoluensulfonato de zinc, obteniéndose, después de la destilación de los monómeros volátiles que no han reaccionado, una solución que contiene

15 22,5% de polímero. Se mezclan 80 partes en peso de la solución del copolímero ternario así obtenido, en un mezclador estático o dinámico de la clase empleada usualmente para soluciones polímeras de alta viscosidad, con 20 partes en peso de la solución del copolímero binario previa

20

25

30

1 mente obtenido. La fibra obtenida por hilado de dicha mezcla polimera tiene la siguiente composición en peso: 56,2% de unidades procedentes de acrilonitrilo, 36% de unidades procedentes de cloruro de vinilideno, 4,8% de unidades procedentes de acrilato de metilo, y 3% de unidades procedentes del derivado sulfónico.

5 La fibra así obtenida, sometida al tratamiento termomecánico de la manera especificada anteriormente en esta memoria, da los siguientes datos de control:

	retracción	40%
10	grado de brillo	77%
	grado de inflamabilidad (IOI)	26
	características dinamométricas:	
	título	0,24 tex
	tenacidad	17 g/tex
15	alargamiento	24%

20 Los datos de control evidencian una retracción acusadamente más alta que el mínimo de 35% requerido, un brillo satisfactorio, y una inflamabilidad y características textiles adecuadas para uso en la fabricación de pieles de imitación.

EJEMPLO 2

25 En este ejemplo se dan los datos de control relativos a una fibra que tiene la misma composición final que la del Ejemplo 1 pero obtenida por el método para la preparación de la mezcla de hilado indicado anteriormente en esta memoria en el apartado b).

30 La mezcla de copolimerización del copolímero binario se obtiene del mismo modo que se ha indicado en el

1 Ejemplo 1. Una parte en peso de dicha mezcla, tomada inme-
 diatamente después de la copolimerización sin destilar los
 monómeros volátiles que no han reaccionado, se añade a 6,5
 5 partes en peso de mezcla que contiene 23,85 partes en peso
 de acrilonitrilo, 19,55 partes en peso de cloruro de vinil-
 idero, 2,6 partes en peso de acrilato de metilo, 6 partes
 en peso de agua y 48 partes en peso de dimetilformamida.

La mezcla resultante se somete a copolimeriza-
 ción a 52° durante 13 horas en presencia de 0,2 partes en
 10 peso de azoisobutironitrilo y 0,1 parte en peso de parato
 luer sulfonato de zinc.

Al final de la copolimerización, el copolímero
 producido tenía la composición siguiente en peso:

- 56,2% de unidades derivadas de acrilonitrilo,
- 15 36 % de unidades derivadas de cloruro de vinil-
 ideno,
- 4,8 % de unidades derivadas de acrilato de meti-
 lo,
- 3 % de unidades derivadas del derivado sulfóni-
 co.

20 La mezcla de hilado que contiene dicho copolíme-
 ro, obtenida después de la destilación de los monómeros vo-
 látiles que no han reaccionado, que se recuperan, se hila
 del mismo modo que se ha indicado en el Ejemplo 1 y se so-
 mete a tratamiento termo-mecánico de la manera especifica-
 25 da anteriormente en esta memoria, con lo que se obtiene una
 fibra que tiene las características siguientes:

- retracción 41%
- 30 grado de brillo 75%
- grado de inflamabilidad (LOI) 26

1 características dinámicas:

título del filamento	0,24 tex
tenacidad	18 g/tex
alargamiento	25%

Comparando los datos de control anteriores con

5 los relativos al Ejemplo 1, se vé que prácticamente no existe diferencia alguna entre las dos fibras.

EJEMPLO 3

10 En este ejemplo, se dan los datos de control relativos a una fibra obtenida operando en las mismas condiciones y de la misma manera que en el Ejemplo 1, reduciendo sin embargo la cantidad de acrilato de metilo en la copolimerización desde 2,76 a 1,75 partes en peso. Se mezclan

15 20 partes en peso de una solución al 21,5% de un copolímero binario obtenido por copolimerización de 4,8 partes en peso del derivado sulfónico y 21,2 partes en peso de acrilonitrilo, con 30 partes en peso de una solución al 21,5% de un copolímero ternario preparado por copolimerización de

20 23,55 partes en peso de acrilonitrilo, 20,70 partes en peso de cloruro de vinilideno, y 1,75 partes en peso de acrilato de metilo.

La fibra final, obtenida por hilado de la mezcla de dicho copolímero binario con dicho copolímero ternario, está constituida por: 57,8% en peso de unidades derivadas

25 de acrilonitrilo, 36% en peso de unidades derivadas de cloruro de vinilideno, 3,2% en peso de unidades derivadas de acrilato de metilo, y 3% en peso de unidades derivadas del derivado sulfónico. Dicha fibra, sometida al tratamiento

30 termo-mecánico de la manera especificada anteriormente en

1 esta memoria, tiene los siguientes datos de control:

retracción	35%
grado de brillo	77%
grado de inflamabilidad (LOI)	26

5 / características dinamoétricas:

título del filamento	0,24 tex
tenacidad	19 g/tex
alargamiento	22%

10 De los datos de control se deduce que en comparación con las fibras de los Ejemplos 1 y 2, la retracción ha descendido hasta el límite de 35% por debajo del cual la fibra ya no es aceptable, mientras que las características dinamoétricas se han mejorado ligeramente.

15 EJEMPLO 4

En este ejemplo se dan los datos de control relativos a una fibra obtenida operando en las mismas condiciones y de la misma manera que en el Ejemplo 1, pero aumentando la cantidad de acrilato de metilo en la copolimerización desde 2,76 a 3,30 partes en peso. Se mezclan 20 partes en peso de una solución al 23,5% de un copolímero binario preparado por copolimerización de 4,8 partes de derivado sulfónico y 27,2 partes en peso de acrilonitrilo, con 80 partes en peso de una solución al 23,5% de un copolímero ternario obtenido por copolimerización de 22,00 partes en peso de acrilonitrilo, 20,70 partes en peso de cloruro de vinilideno y 3,30 partes en peso de acrilato de metilo.

25 La fibra resultante del hilado de esta mezcla copolímera tiene la composición siguiente:

30

- 1 55% en peso de unidades derivadas de acrilonitrilo
- 36% en peso de unidades derivadas de cloruro de vinilideno
- 6% en peso de unidades derivadas de acrilato de metilo; y
- 5 3% en peso de unidades derivadas del derivado sulfónico.

Dicha fibra tiene los datos de control siguientes:

	retracción	50%
	grado de brillo	76%
10	grado de inflamabilidad (IGI)	26
	características dinamométricas:	
	título del filamento	0,25 tex
	tenacidad	16 g/tex
	alargamiento	35%

15 A partir de los datos de control, se deduce que en comparación con los ejemplos anteriores, la fibra tiene una mayor retracción, con características textiles que son todavía suficientes para la aplicación específica considerada.

20 EJEMPLO 5

En este ejemplo se dan los datos de control de una fibra obtenida en las mismas condiciones que la fibra del Ejemplo 4, con la única diferencia de que después de la coagulación la fibra se ha estirado en agua a 35°C con una relación de estirado de 4,5.

25 Datos de control:

	retracción	47%
30	grado de brillo	76%

1

grado de inflamabilidad (LCI) 26

características dinamo-métricas:

título del filamento 0,25 tex

tenacidad 22 g/tex

alargamiento 21%

5

EJEMPLO 6

En este ejemplo se dan los datos de control de una fibra obtenida en las mismas condiciones que en el Ejemplo 4, con la única diferencia de que, después de la coagulación, la fibra se ha estirado en agua a 40°C con relación de estirado de 1,5.

10

Datos de control:

retracción 52%

grado de brillo 72%

15

grado de inflamabilidad (LOI) 26

características dinamo-métricas:

título del finamento 0,24 tex

tenacidad 14 g/tex

alargamiento 36%

20

EJEMPLO 7

En este ejemplo, que no ilustra la invención pero sirve para fines de comparación, se dan los datos de control de una fibra obtenida operando del mismo modo que en el Ejemplo 1, pero excluyendo la presencia de acrilato de metilo. Se mezclan 20 partes de una solución al 22,5% de un copolímero binario preparado por copolimerización de 4,8 partes en peso de derivado sulfónico y 27,2 partes en peso de acrilonitrilo, con 80 partes en peso de una solu-

25

30

1 ción al 22,5% de un copolímero binario obtenido por copoli-
 merización de 25,3 partes en peso de acrilonitrilo y 20,70
 partes en peso de cloruro de vinilideno.

5 La fibra obtenida por hilado, en las mismas con-
 diciones que en los ejemplos anteriores, de la solución de
 dicha mezcla de copolímeros, tenía la siguiente composición
 en peso:

- 61% en peso de unidades derivadas de acrilonitrilo,
- 36% en peso de unidades derivadas de cloruro de vi-
 nilideno; y
- 10 3% en peso de unidades derivadas del derivado sul-
 fónico.

Dicha fibra ha dado los datos de control siguien-
 tes:

15	retracción	25%
	grado de brillo	77%
	grado de inflamabilidad (LOI)	26
	características dinámicas:	
	título del filamento	0,24 tex
	tenacidad	22 g/tex
20	alargamiento	30%

Es evidente que la fibra tiene una retracción
 insuficiente y características textiles inadecuadas.

25

30

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento para fabricar fibras modacrílicas que tienen alta retracción, inflamabilidad reducida y alto brillo, caracterizado por las etapas de preparar una mezcla de hilado viscosa constituida por una solución, en un disolvente orgánico de hilado miscible con el agua, de una mezcla de copolímeros derivados de acrilonitrilo, cloruro de vinilideno, al menos un éster vinílico y al menos un monómero insaturado que contiene al menos un grupo sulfónico, en el que las unidades derivadas de acrilonitrilo están presentes en una cantidad de 50% a 85% en peso y las derivadas del éster vinílico en una cantidad de 3% a 6% en peso; hilar dicha mezcla en un baño de coagulación constituido por una mezcla de agua y disolvente de hilado; estirar la fibra coagulada con una relación de estirado de 1,5 a 4,5 en un líquido caliente seleccionado del grupo constituido por agua y mezclas de agua y disolvente de hilado; secar subsiguientemente la fibra por medio de aire caliente a temperaturas comprendidas entre 100° y 130°C mientras que se deja que la misma se contraiga libremente al mismo tiempo; y someter subsiguientemente la fibra a un estirado adicional al aire con una relación de estirado de 1,5 a 3,5 a una temperatura de 50° a 100°C.

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-

1 dicación 1ª, en el que el estirado en el líquido seleccio-
nado en el grupo constituido por agua y mezclas de agua
y disolvente de hilado, se efectúa a temperaturas compren-
didas dentro del intervalo que va desde la temperatura de
ebullición a la temperatura calculada a partir de la fór-
5 mula $t = 15.X + 17,5$, donde "X" es la relación de estira-
do.

3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-
dicación 1ª, en el que el estirado en el líquido selec-
cionado entre el grupo constituido por agua y mezclas de
10 agua y disolvente de hilado, se efectúa con relaciones de
estirado comprendidas dentro del intervalo de 2 a 4 y a
temperaturas de 80º a 100ºC.

4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-
dicación 1ª, en el que se deja que la fibra se contraiga
15 durante el secado por medio de aire caliente, hasta un
grado de aproximadamente 25% a 30%.

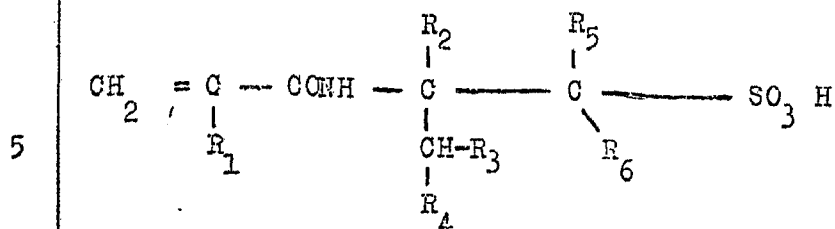
5ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-
dicación 4ª, en el que la temperatura de secado es 110-
-120ºC.

6ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindi-
cación 1ª, en el que el estirado en caliente al aire se
20 efectúa a temperaturas comprendidas entre 70º y 80ºC,

7ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-
dicación 1ª, en el que como monómero que contiene al me-
25 nos un grupo sulfónico se utiliza un comonómero significa-
tivamente homopolimerizable, como se define en la descrip-
ción que antecede.

8ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-
30 dicación 7ª, en el que el monómero significativamente homo-

1 polimerizable se selecciona entre el grupo constituido
 por sales alcalinas y de amonio de ácidos acrilamido-alco
 hilsulfónicos que tienen la fórmula general



donde R_1 representa un átomo de hidrógeno o un radical
 alcohol de cadena corta, y $\text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6$, iguales o
 diferentes unos de otros, representan un átomo de hidró-
 10 geno o un radical alcohol, cicloalcohol o arilo.

9ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-
 dicación 8ª, en el que la sal del ácido acrilamino-alcohol
 sulfónico es una sal seleccionada entre el grupo constitu-
 do por sales alcalinas y de amonio de ácido 2-acrilamido-
 15 -2-metilpropanosulfónico.

10ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-
 dicación 1ª, en el que el éster vinílico se selecciona en-
 tre el grupo constituido por acrilato de metilo, metacri-
 lato de metilo y acetato de vinilo.

11ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-
 dicación 1ª, en el que la mezcla de copolímeros contenida
 en la mezcla de hilado tiene la composición en peso siguien-
 te: unidades derivadas de acrilonitrilo, de 50% a 85%;
 25 unidades derivadas de éster vinílico, de 3% a 6%; unida-
 des derivadas de cloruro de vinilideno, de 10,5% a 40,5%;
 unidades derivadas del monómero que contiene al menos un
 grupo sulfónico, de 1,5% a 3%.

12ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-

1 dicación 12, en el que el disolvente de hilado se selecciona entre el grupo constituido por dimetilformamida, dimetilacetamida, y sulfóxido de dimetilo, y el baño de coagulación es una mezcla de agua y el disolvente de hilado.

5 13ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que la mezcla de hilado viscosa se prepara por mezclado de dos soluciones, en el mismo disolvente, de dos copolímeros, siendo el uno un copolímero binario obtenido por la copolimerización de acrilonitrilo con el monómero que contiene al menos un grupo sulfónico, y
10 siendo el otro un copolímero ternario obtenido por la copolimerización de acrilonitrilo, cloruro de vinilideno y éster vinílico.

15 14ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13ª, en el que el copolímero binario se obtiene por copolimerización de 63% a 92% en peso de acrilonitrilo con 37% a 8% en peso de al menos un monómero que contiene al menos un grupo sulfónico; el copolímero ternario se obtiene por copolimerización de 32% a 76% en peso de acrilonitrilo, de 20% a 57% en peso de cloruro de
20 vinilideno y de 4% a 11% en peso de éster vinílico; y las soluciones del copolímero binario y del copolímero ternario en el mismo disolvente de hilado así obtenido se mezclan en tales proporciones que el copolímero resultante tenga la composición en peso siguiente: unidades derivadas de cloruro de vinilideno, de 10,5% a 40,5%, unidades derivadas del monómero que contiene al menos un grupo sulfónico, de 1,5% a 3,5%, y unidades derivadas del éster
25 vinílico, de 3% a 6%.

30 15ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin

dicación 1ª, en el que la mezcla de hilado viscosa se obtiene copolimerizando en primer lugar en el disolvente de hilado acrilonitrilo y un monómero que contiene al menos un grupo sulfónico, mezclando subsiguientemente la solución de polimerización final con una segunda solución de acrilonitrilo, cloruro de vinilideno y éster vinílico en forma de monómeros en el mismo disolvente, y sometiendo finalmente la mezcla así obtenida a polimerización.

16ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15ª, en el que el copolímero binario se obtiene copolimerizando de 63% a 92% en peso de acrilonitrilo con de 37% a 8% en peso de al menos un monómero que contiene al menos un grupo sulfónico, y añadiendo dicha solución (A) que contiene el copolímero resultante a una segunda solución (B) que contiene de 32% a 76% en peso de acrilonitrilo, de 20% a 57% en peso de cloruro de vinilideno, y de 4% a 11% en peso de éster vinílico, y sometiendo después de ello el todo a polimerización; siendo la cantidad de solución (A) añadida tal que el copolímero final resultante tenga la composición siguiente en peso: unidades derivadas de acrilonitrilo, de 50% a 85%; unidades derivadas de cloruro de vinilideno, de 10,5% a 40,5%; unidades derivadas del monómero que contiene al menos un grupo sulfónico, de 1,5% a 3,5%, y unidades derivadas del éster vinílico, de 3% a 6%.

17ª.- Un procedimiento para fabricar fibras modacrílicas que tienen alta retracción, inflamabilidad reducida y alto brillo.

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

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

Madrid, 30. ENE. 1979

P.A.

Alberto de Elizaburu
Per Fidei.

