PATENTE DE INVENCION

267142

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para el tratamiento de fibras "de poliacrilonitrilo artificiales".

Solicitante: COURTAULDS LIMITED, entidad inglesa, residente en 16 St.Martin's-le-Grand, LONDRES, Inglaterra.

Esta invención se relaciona con el tratamiento de fibras de poliacrilonitrilo artificiales, para hacerlas más resistentes a la decoloración. En el término "fibras" incluimos filamentos continuos y fibras cortas. Por "poliacrilonitrilo" queremos dar a entender tanto homopolímeros de acrilonitrilo como copolímeros que contengan por lo menos un 80% por peso de unidades de acrilonitrilo. Tales copolímeros pueden ser los productos de copolimerización con acrilonitrilo de tales otros monomeros como estireno, acrilato de metilo, ácido itacónico, ácido

metalil sulfónico y sus sales, acetato de vinilo y vinil piridina. La invención es particularmente aplicable a copolímeros que contengan del 90 al 95% por peso de unidades de acrilonitrilo.

Las fibras de poliacrilonitrilo muestran tendencia a decolorarse, que puede presentarse cuando se someten las fibras a calentamiento o durante su vaporización. Varias sugerencias se han formulado para modificar la solución de poliacrilonitrilo que se hila para formar las fibras, a fin de mejorar el color de las fibras recien hiladas. Sin embargo, es deseable disponer de un tratamiento que pueda aplicarse a las fibras después del hilado para mejorar la estabilidad cromática de fibras hiladas de deficiente estabilidad. Un objeto de esta invención es precisamente el de proporcionar tal tratamiento.

De acuerdo con esta invención, un proceso para tratar fibras artificiales de poliacrilonitrilo para hacerlas más resistentes a la decoloración por el calor y/o a la decoloración por el vapor de agua, comprende la aplicación a la superficie de las fibras no secadas de una solución acuosa o suspensión de un agente reductor que no ejerza efecto nocivo sobre la fibra. Por "no secada" indicamos la fibra que ha sido hilada en húmedo y no secada subsiguientemente.

Entre los típicos agentes reductores que pueden usarse figuran el dióxido de tiourea (tambien conocido por ácido sulfínico de formamidina), metabisulfito sódico metabisulfito potásico, formaldehido y compuestos que produzcan formaldehido, siempre que tales compuestos no

6 CENTIMOS 6 CTS

producen tambien un material nocivo para la fibra, y productos de adición de formaldehido con compuestos que no ejerzan efecto adverso sobre la fibra.

Entre los compuestos productores de formaldehido que pueden emplearse figuran el paraformaldehido y tambien ciertos derivados del metilol, tales como los de amidas primarias y secundarias y de amidas cíclicas. Estos derivados son absorbidos por la fibra y finalmente son descompuestos produciendo formaldehido bajo condiciones de temperatura que de otra manera podrian decolorar la fibra. Dos de estos derivados que han sido empleados con éxito son la hidroximetil formamida y la hidroximetil dimetil hidantoina.

Entre los productos de adición de formaldehido que pueden usarse figura el bisulfito sódico de formaldehido. Por otra parte, el sulfonilato sódico de formaldehido es tipico de los productos de adición que resultan inadecuados debido al efecto nocivo sobre la fibra, ejercido por este segundo componente.

La aplicación de la solución o suspensión de agente reductor a las fibras puede llevarse a cabo ventajosamente pasando un haz de filamentos en continuo movimiento a través de un baño del agente en una fase de la línea de producción de las fibras que precede al secador. Si se desea, el tratamiento según esta invención puede combinarse con otros tratamientos tales como la aplicación de un acabado a las fibras.

La solución o suspensión de agente reductor puede contener entre el 0,1 y el 10% de agente reductor por peso, preferiblemente menos del 5%. Las soluciones

que contienen un orden del 0,5% a un 2% de agente reductor por peso han demostrado una particular utilidad.

El tratamiento de acuerdo con esta invención puede llevarse a cabo usando una solución o suspensión que se halla a la temperatura ambiente o a una elevada temperatura. Si este tratamiento se combina con cualquier otro tratamiento de las fibras que haga necesario o deseable unas elevadas temperaturas, tales temperaturas pueden usarse sin objeción alguna.

Seguidamente, se ilustrará la invención por medio de los siguientes ejemplos, en los que los porcentajes son por peso. En cada caso, las fibras eran filamentos de denier 3 no secados, hilados a partir de una solución al 12%, en una solución de tiocianato sódico al 51%, de un polímero conteniendo acrilonitrilo, acrilato de metilo y ácido itacónico, en forma de residuos, en proporciones por peso de 93 : 6 : 1. El baño de hilado era una solución al 10% de tiocianato sódico.

Ejemplo 1.

Se sumergieron filamentos de poliacrilonitrilo no secados, durante 2 segundos y a 20º C., en una solución de bisulfito sódico de formaldehido preparado con 6 g. de una solución al 40% de formaldehido, 6 g. de metabisulfito sódico y 550 cm3 de agua. Luego se secaron a 80º C.

Se compararon fibras tratadas y sin tratar:

(a) Después de vaporizar durante media hora bajo una presión de vapor de agua de 20 libras por pulgada cuadrada (lpc.) y

(b) Después de calentar en aire a 150º C. durante

30 minutos. En cada caso, la fibra tratada mostró menos decoloración que la fibra no tratada, en un grado fácilmente apreciable a simple vista.

En los restantes ejemplos se determinó el color de las fibras, cuando lo recibieron, como tonalidad amarilla (Y) de la ecuación:

$$Y = \frac{R - B}{G}$$

donde R, B y G son las intensidades de reflectancia en rojo, azul y verde, respectivamente, medidas en un colorímetro diferencial "Colormaster".

Ejemplo 2.

Se sumergieron filamentos de poliacrilonitrilo no secados en un baño acuoso conteniendo un 1% de un agente de acabado suave bien conocido en el arte y un 2% de bisulfito sódico de formaldehido. Las fibras tratadas, después de secarse a 80º C. tenían un color de 0,093, que se incrementó solamente a 0,095 mediante vaporización durante un total de 12 minutos bajo una presión de vapor de agua de 10 lpc.

Fibras similares tratadas en un baño conteniendo el agente de acabado suave solamente, mostraron un color después de la vaporización de 0,120.

Ejemplo 3.

Se trataron filamentos de poliacrilonitrilo no secados mediante inmersión durante 5 segundos en un baño consistente en 5 g. de paraformaldehido suspendidos en 100 cm3 de agua. Luego se secaron las fibras a 80º C.

Después de vaporizar durante media hora con vapor de agua a 20 lpc., las fibras tratadas mostraron

un color de 0,032, en contraste con 0,180 para las fibras sin tratar y vaporizadas con vapor de agua.

Ejemplo 4.

Se sumergieron filamentos de poliacrilonitrilo no secados durante 30 segundos a la temperatura ambiente en soluciones acuosas filtradas de dióxido de tiourea con un pH de 5,4 tras lo cual se exprimió el exceso del licor excedente mediante rodillos, secándose las fibras durante 2 horas a 80º C. Fibras no tratadas y fibras tratadas en soluciones de varias concentraciones fueron sometidas a calentamiento a 130º C. durante 30 minutos o a vaporización durante 30 minutos a 10 lpc. La siguiente tabla muestra el color fibroso de las diversas muestras:

Baño de tratamiento.	Color después del secado.	Color después de calentar a 130º C.	Color después de vaporizar.
Sin tratar	0,094	0,250	0,150
Solución 1%	0,101	-	0,104
Solución 2%	0,097	0,126	0,107
Solución 5%	0,083	-	0,106

Ejemplo 5.

Se sumergieron filamentos de poliacrilonitrilo no secados durante 30 segundos a 18º C. en baños consistentes en soluciones acuosas de hidroximetil formamida de varias concentraciones y fueron subsiguientemente secados mediante calentamiento durante una hora a 80º C., los colores de las fibras se determinaron después de someter al vapor de agua los filamentos tratados en tres diferentes soluciones y los filamentos no tratados.

La vaporización consistió en la exposición de los filamentos al vapor de agua a 20 lpc. y a una temperatura de 126º C. que fué seguido de secado de los filamentos durante 30 minutos a 80º C. La siguiente tabla indica los resultados obtenidos:

Concentración de la solución de agente reductor.	Color antes de la vaporización.	Color después de la vaporización.
Fibra no tratada	0,102	0,147
1%	-	0,090
2%	-	0,091
5%	-	0,116

Se verá que en cada caso se mejoró el color después del tratamiento con vapor de agua, mediante la inmersión de las fibras en solución de hidroximetil formamida.

Ejemplo 6.

Se sumergieron filamentos de poliacrilonitrilo no secados durante 30 segundos a 18º C. en un baño consistente en una solución al 1 ó 2% de hidroximetil dimetil hidantoina y luego se secaron durante una hora a 80º C. Muestras de filamentos de cada baño e igualmente muestras no tratadas fueron sometidas a vaporización con vapor de agua y a calentamiento, realizándose determinaciones del color antes y después de la vaporización o calentamiento. La vaporización se llevó a efecto bajo las condiciones descritas en el ejemplo 5, mientras que el calentamiento se efectuó durante 30 minutos a 130º C.

Los resultados se indican en la siguiente tabla:

Concentración de la solución de agente reductor.	Color después del secado.	Color después de la vaporización.	Color después del calentamiento.
(Fibra no tratada)	0,108	0,147	0,258
1%	0,088	0,127	0,248
2%	0,090	0,124	0,240

Como se desprende de esta tabla, el tratamiento de las fibras con hidroximetil dimetil hidantoina mejoró su color fibroso inicial y dió lugar a fibras de mejor color después de la vaporización o del calentamiento a 130º C.

Ejemplo 7.

Se sumergieron filamentos de poliacrilonitrilo no secados en una solución al 1 ó 5% de hidroximetil formamida y, junto con una muestra de control de filamentos no secados, se secaron mediante calentamiento durante una hora a 80º C. El color de la muestra de control fué determinado y seguidamente se calentaron las tres muestras durante 30 minutos a 130º C. y se realizaron determinaciones de color fresco. La siguiente tabla indica los resultados, por los que es evidente que el efecto del tratamiento con hidroximetil formamida consiste en producir fibras que resultan menos decoloradas después de su calentamiento.

Concentración de la solución de agente reductor	Color antes del calentamiento.	Color después del calentamiento.
(Fibra no tratada)	0.102	0,175
1 %	-	0,147
5 %	-	0,168

267142

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a unas solicitudes de patente presentadas en Inglaterra en las fechas y bajo los números siguientes: 6 de mayo de 1960, nº 16078/60 y 9 de septiembre de 1960 nº 31083/60; acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "Procedimiento para el tratamiento de fibras de poliacrilonitrilo artificiales"; caracterizándose por lo siguiente:

1º.- Procedimiento para el tratamiento de fibras de poliacrilonitrilo, artificiales, caracterizándose porque comprende la aplicación a la superficie de las fibras no secadas de una solución acuosa o suspensión de un agente reductor que no ejerza efecto nocivo sobre las fibras.

2º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizándose porque el agente reductor es dióxido de tiourea, metabisulfito sódico o metabisulfito potásico.

3º.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el agente reductor es formaldehido o un compuesto que produzca formaldehido.

4º.- Procedimiento, según la reivindicación 3ª,