

np/

269733



269733

P A T E N T E D E I N V E N C I Ó N

a favor de

SNIA VISCOSA Società Nazionale Industria Applicazioni
Viscosa, S.p.A. - de nacionalidad italiana - domiciliada en
MILANO (Italia) Via Cernaia, 8,

por:

"Procedimiento de hilatura en húmedo para polímeros de
acrilonitrilo"

-----:oOo:-----

M e m o r i a d e s c r i p t i v a

Un objeto del presente invento es presentar un
procedimiento de hilatura en húmedo para polímeros de acrilonitrilo, y los baños de coagulación y estiraje para realizarlo. La expresión "polímeros de acrilonitrilo" comprende, en



269733

la presente exposición, poliacrilonitrilo y sus polímeros, interpolímeros, polímeros de adición y mezclas de polímeros.

5 Es conocida la hilatura de polímeros de acrilonitrilo por el método húmedo, disolviéndolos en disolventes orgánicos volátiles, especialmente en los miscibles con agua, y extrudiendo las soluciones en un baño adecuado de coagulación, para estirar luego los filamentos en un baño de estiraje a propósito. El disolvente orgánico que más se usa es la dimetilformamida. Hay baños de coagulación y de estiraje conocidos, a base, por ejemplo, de soluciones de cloruro cálcico, cloruro de cinc, bromuro de cinc, yoduro de cinc y acetato potásico.

15 Es un objeto del presente invento, un procedimiento de hilatura en húmedo que permite obtener hilados de elevadas características mecánicas y aspecto lustroso, sin espacios huecos en el interior de los filamentos, y con buenas propiedades de tinción.

20 Otro objeto del presente invento es facilitar la recuperación del disolvente orgánico empleado para preparar las soluciones de polímeros de acrilonitrilo.

25 El procedimiento conforme al invento se caracteriza porque los polímeros de acrilonitrilo, en solución en un disolvente orgánico miscible con agua, se hilan en un baño de coagulación y se estiran en un baño de estiraje, ambos constituidos esencialmente por soluciones acuosas que contienen 30 a 75% en peso de formiato potásico. Los baños de coagulación y de estiraje pueden contener también - y contienen regularmente - proporciones incluso considerables del disolvente orgánico empleado en la preparación de la solución que ha de hilarse. Con preferencia, tales proporciones oscilan 30 entre un mínimo de 0,5% y un máximo de 30% en peso de los



269733

baños. Los baños de coagulación y de estiraje suelen ser de la misma composición.

La coagulación se efectúa con preferencia a temperaturas bajas (2° a 50°C); para el estiraje se prefieren mas altas, por ejemplo, entre 115° y 140°C.

Por el procedimiento de este invento es posible obtener hilados de filamentos continuos, empleando hileras con pocos orificios, e hilados en forma de estopa, o hilados de fibra con hileras de muchos agujeros, hasta 15.000 o más. Si interesa obtener hilados de gran tenacidad, las concentraciones de formiato potásico en los baños se mantienen altas, y el baño de estiraje se calienta a temperaturas máximas; en tales condiciones, se consiguen estirajes hasta de 1500%. En general, en circunstancias iguales, cuanto más alta sea la concentración de formiato potásico en el baño de coagulación, mayor puede ser el grado de estiraje.

La longitud de inmersión del hilado en el baño de coagulación debe bastar para obtener una coagulación completa de los filamentos, y depende no sólo del número de agujeros de la hilera, sino también del diámetro de los mismos, y por ello del número de filamentos requerido. Con preferencia, esta longitud varía de 30 a 200 cm.

La velocidad con que se recoge el hilado en el baño de coagulación varía generalmente de 4 a 10 m. por minuto. Al salir del baño de coagulación, el hilado se recoge en un colector de transporte, por ejemplo, del tipo de carrito (jaulas compenetradas) o de rodillos múltiples, según que interese hilo continuo o fibras cortadas. Luego se conduce al baño de estiraje, del cual pasa a otro colector de transporte, que puede ser del mismo tipo, a una velocidad lineal aumentada por la relación de estiraje, por ejemplo, 30 a 90 m. por minuto. La longitud del hilado sumergido en el baño de



269733

estiraje varía con preferencia entre 30 a 200 cm.

Después de estirados, los filamentos se lavan con agua hasta eliminar por completo el formiato potásico y el disolvente, se secan, se deja que se encojan y se devanan en conos o se cortan en trozos. Todas estas operaciones se realizan según la técnica corriente, por lo que no es necesario describirlas aquí con detalle.

Los siguientes ejemplos ilustran la forma de realización del invento. Las partes y proporciones se indican todas en peso.

EJEMPLO 1º

Se prepara una solución viscosa compuesta de 17 partes de acrilonitrilo de peso molecular de 60.000 y 83 partes de dimetilformamida. La solución se extrude a través de una hilera de 60 agujeros de 80 micras de diámetro, en un baño a 25°C, compuesto de una solución clara que contiene 51% de formiato potásico, 15% de dimetilformamida y 34% de agua, con una densidad de 1,33 a 20°C. El hilado cubre en este baño una distancia de 40 cm., y se recoge en un carrete a la velocidad lineal de 7 m. por minuto. Luego pasa al baño de estiraje, mantenido a 115°C, y compuesto de 60% de formiato potásico, 2% de dimetilformamida y 38% de agua. El hilado cubre mas de 40 cm. en el baño de estiraje, y se estira a razón de 10:1, de modo que se recoge a razón de 70 m. por minuto en otro carrete. Después de lavar con agua, blanquear, secar y acabar, el hilado se recoge en pequeños conos, y el filamento individual tiene las siguientes características dinamométricas: número, 3,41 den.; tenacidad (después de acondicionar a 20°C y 60% r.h.) = 4,5 gramos/den.; límite de alargamiento (acondicionando como antes) = 11%.

La sección transversal del filamento es redondeada. La gran solubilidad en agua del formiato potásico, y la



26973

reducida viscosidad y escasa tensión superficial de sus soluciones acuosas, comparadas con otras soluciones de corriente uso, hace mas fáciles y uniformes la coagulación y el lavado, y por ello la eliminación de la sal del hilado.

5

EJEMPLO 2º

Una viscosa como la del ejemplo 1º se extrude a través de una hilera de 15.000 agujeros de 80 micras de diámetro en un baño de coagulación compuesto como en el ejemplo 1º. Los filamentos se hacen pasar luego a un baño de estiraje compuesto como el del ejemplo 1º, a una velocidad de 7 m. por minuto, de la cinta que sale del baño de coagulación. La longitud en inmersión es de 80 cm. La temperatura del baño de estiraje es de 120ºG; la cinta permanece en el mismo en un trecho de 50 cm., y se recoge a la velocidad de 60 m. por minuto. Al salir del baño de estiraje, la cinta se lava, se blanquea, se deja encoger, se seca y se riza continuamente, se recoge como estopa, o se corta en trozos de la longitud que convenga. Las características dinamométricas del filamento individual son: número, 3,2 den.; tenacidad (al acondicionarlo), 3,5 g/den.; límite de alargamiento (acondicionado), 30%.

15

20

Como es sabido, en procedimientos de hilatura en húmedo de esta clase, hay que recuperar el disolvente orgánico volátil empleado para preparar la solución que ha de hilarse, y evitar acumulación en los baños. Esta recuperación se practica extrayendo el disolvente de los baños de coagulación y de estiraje por medio de líquidos orgánicos adecuados.

25

Se han propuesto hasta ahora diversos líquidos extractores, tales como cloruro de amilo, cloruro de alilo, cloruro de metileno y dicloroetileno. En una solicitud de patente del mismo solicitante, se describen nuevos extractores, tales como formiatos de metilo, etilo, isopropilo y n-propilo,

30



200733

y acetato de etilo, isopropilo y n-propilo. La economía del procedimiento de extracción depende del coeficiente de distribución del disolvente orgánico que ha de recuperarse del líquido extractor y del baño que lo contiene. Se entiende por coeficiente de distribución la relación entre el peso por 100 de la dimetilformamida contenida después de la extracción en el líquido extractor, y el peso por 100 de la dimetilformamida remanente en el baño extractado, o sea:

$$K = \frac{\text{DMF en el extractor}}{\text{DMF \% en el baño extractado}}$$

Cuanto más elevado sea el coeficiente de distribución, tanto más económica resultará la recuperación del disolvente.

Se ha comprobado ahora con sorpresa que empleando baños de coagulación y de estiraje a base de soluciones de formiato potásico, el coeficiente de distribución, especialmente si el disolvente es dimetilformamida, respecto a los líquidos extractores normales o los propuestos en la solicitud de patente ya citada del mismo solicitante, y al baño de coagulación, es considerablemente más alto que el conseguido empleando baños de coagulación conocidos. Mientras que en el último caso no excede de 3, empleando un baño a base de formiato potásico sube a 7-8 aproximadamente. Por tanto, a igualdad de circunstancias, de baños de base de formiato potásico se extrae una cantidad mayor de disolvente orgánico, en particular de dimetilformamida, y al mismo tiempo se obtienen baños que se agotan mucho más con disolvente. Esto constituye un importante y ventajoso resultado del invento.

Para dar idea de esta ventaja, se reseña a continuación un experimento de extracción de dimetilformamida, por medio de un extractor conocido, cloruro de metileno, de dos baños de coagulación, uno a base de acetato potásico, y



269733

otro a base de formiato potásico.

Se procede como sigue. Se preparan dos soluciones acuosas de 420 ml. cada una, la primera de formiato potásico, y la segunda de acetato potásico, ambas al 58% (en peso). Con cada solución se mezclan 80 ml. (76 g.) de dimetilformamida pura, que dan dos soluciones limpias y homogéneas de 500 ml. Cada una de las soluciones se trata luego con tres porciones de 100 ml. de cloruro de metileno, agitando cada vez la solución con cloruro de metileno durante un minuto; se deja reposar la mezcla, y ésta se separa rápidamente en dos capas.

Se deja en reposo unos quince minutos, para que se separen bien las dos capas, y luego es posible medir la cantidad de dimetilformamida extraída por el cloruro de metileno.

En la siguiente tabla se indican los resultados.

	Dimetilformamida extraída (g)	
	Baño de acetato	B. de formiato
Después de la primera extracción	40,80	53,00
Después de la segunda extracción	19,20	19,00
Después de la tercera extracción	7,80	3,00
	67,80	75,00

De la tabla se desprende que, con las tres extracciones, se extrae del baño a base de acetato potásico alrededor de 88% de la dimetilformamida que contiene, mientras que del baño a base de formiato potásico se extrae un 98% de ella; de modo que mientras que el primer baño contiene todavía 2% en volumen de dimetilformamida después de agotado, el segundo sólo contiene aún 0,3% en volumen de la misma.

Además de esta ventaja económica, el formiato potásico permite una rapidez mayor y un límite más preciso de separación de las dos capas, al mismo tiempo que aumenta la diafanidad, lo cual facilita las operaciones de recuperación. Las mismas ventajas se aprecian empleando otros disolventes en vez de dimetilformamida, por ejemplo, dimetilacetamida,

15 JUN



269733

butirolactona, carbonato de etileno, así como otros polímeros de acrilonitrilo, por ejemplo, copolímeros con ácido itacónico o con vinilpiridinas, interpolímeros o polímeros de adición con acetato de celulosa, con polímero de monoéster metílico del ácido itacónico, o con ácido poliacrílico insoluble en agua.

El invento no se limita a los particulares de los ejemplos prácticos descritos, sino que incluye todas las variantes que puedan idear y realizar los entendidos en la materia.

-----: N O T A :-----

Se reivindica como objeto de esta patente:

1.- Procedimiento de hilatura en húmedo para polímeros de acrilonitrilo, caracterizado porque una solución de polímero en un disolvente orgánico volátil, se extrude a través de una hilera, en un baño de coagulación constituido esencialmente por una solución acuosa que contiene formiato potásico.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el contenido en formiato potásico de la solución acuosa varía de 30 a 75% en peso.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el que el baño de coagulación contiene también el disolvente orgánico volátil del polímero, con preferencia en cantidad de 0,5 a 30% en peso del citado baño.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque, después de salir del baño de coagulación, los filamentos extruídos se hacen pasar a un baño de estiraje esencialmente constituido por una solución acuosa que contiene formiato potásico.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el baño de estiraje contiene 30 a 75% en peso de formiato potásico.



269733

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 4 o 5, en el que el baño de estiraje contiene también el disolvente orgánico volátil del polímero, con preferencia en cantidad de 0,5 a 30%.

5 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los baños de coagulación y de estiraje tienen la misma composición.

10 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el baño de coagulación se mantiene a una temperatura de 20 a 50°C.

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el baño de estiraje se mantiene entre 115 y 140°C.

15 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los filamentos cubren en cada baño una distancia de 30 a 200 cm. en inmersión.

20 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el disolvente orgánico volátil se recupera del baño de coagulación y del de estiraje por extracción con un líquido extractor orgánico.

12.- Procedimiento de hilatura en húmedo para polímeros de acrilonitrilo.

Esta memoria consta de nueve páginas, escritas por una sola cara.

BARCELONA, 15 JUL 1961

P. A.

JOSE M. SCLIP
P. P.