



272902.

272902

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España
y todos sus territorios y plazas de so-
beranía, a favor de:

SNIA VISCOSA SOCIETA' NAZIONALE INDUSTRIA
APPLICAZIONI VISCOSA S.p.A.

entidad italiana, domiciliada en Via Cernaia,
8, MILAN (Italia), relativa a:

"PERFECCIONAMIENTOS EN EL PROCEDIMIENTO DE
PREPARACION DE HILOS Y DE HILADOS DE POLIME-
ROS DEL ACRILONITRILLO"

= = = = =

Inventores: Luigi NOTARBARTOLO y Alberto PASIN

Prioridades: Solicitudes de patentes italianas
núms. 20920/60 y 20922/60 del
5 Diciembre 1960.



5. La presente invención se refiere a unas mejoras en el procedimiento para la preparación de viscosas de polímeros del acrilonitrilo, primero, y después, para la hilatura en seco o en húmedo, de hilados a base de polímeros del acrilonitrilo de propiedades tintóreas mejoradas. - - - - -

10. La expresión "polímeros del acrilonitrilo" comprende también los copolímeros, los interpolímeros y los polímeros injertados y en general todos los productos de polimerización, de cualquier modo que sean obtenidos, comprendiendo hasta un 75% de acrilonitrilo. Se pueden obtener polímeros de esta clase por muchos métodos conocidos, como por ejemplo, por polimerización o copolimerización del acrilonitrilo con polímero del monoéster metílico del ácido itacónico, polímero del ácido acrílico o copolímero del ácido itacónico y del estírol. - - - - -

20. Los hilados según la presente invención se caracterizan por el hecho de que contienen además de un polímero del acrilonitrilo, aditivos constituidos por productos de acetilación del almidón, solos o mezclados con otros polímeros naturales modificados como derivados de celulosa. - - - - -

25. La cantidad de aditivos incorporados en los hilados varía desde un mínimo del 5% a un máximo del 50% del peso total del hilado; pero para porcentajes superiores al 25% se tienen dificultades en el mante-



30. nimiento e hilatura de las soluciones viscosas si no se sigue un procedimiento que se describirá seguidamente. Los hilados así obtenidos muestran, con respecto a los polímeros del acrilonitrilo conocidos, propiedades tintóreas mejoradas. - - - - -

35. Los productos de acetilación del almidón a que se refiere la presente invención tienen las siguientes características. - - - - -

40. Tienen un grado de acetilación intermedio, o parcial, que no es preciso que sea rigurosamente fijado. El grado de acetilación preferido corresponde a aproximadamente entre 1,5 y 2 y puede considerarse aproximadamente el correspondiente al almidón diacetado. Está definido como el número medio, entero o fraccionario, de los grupos CH_3CO fijados por molécula de almidón, o -si se quiere- el número medio de oxidrilos eterificados por molécula de almidón. Puede medirse también, sin embargo, como el tanto por ciento en peso de grupos acetílicos, calculados como ácido acético, respecto al almidón. - -

45. Pueden también contener pequeños porcentajes de ácido fosfórico combinado, preferentemente entre 1 y 3% calculado como H_3PO_4 y en tal caso aquí se hará referencia específicamente al producto con la expresión "almidón fosfoacetado". - - - - -

50. Se preparan preferentemente por acetilación progresiva, disolviendo el almidón en formamida o ácido fosfórico (preferentemente en presencia de ácido acético)

55.



60. y añadiendo progresivamente el agente de acetilación, preferentemente anhídrido acético, hasta obtener el grado de acetilación deseado. Si se usa formamida, se obtiene almidón acetilado puro. En este caso es preferible añadir un catalizador, especialmente acetato potásico. Si se usa ácido fosfórico, preferentemente en alrededor de un 70-90%, se obtiene almidón fosfoacetato: entonces no es necesaria la adición de catalizador, funcionando como tal el ácido fosfórico. - - - - -

65. Dichos productos son solubles en los solventes empleados para la hilatura de polímeros del acrilonitrilo, como la dimetilformamida; en cambio son insolubles en agua fría y caliente. En el estado húmedo se presentan bajo forma de pasta, que en seco resulta un producto vítreo, transparente y frágil, que puede molerse fácilmente para dar lugar a un polvo fino. - - - - -

75. La preparación de estos productos de acetilación del almidón constituye el objeto de solicitudes de patentes copendientes de la propia solicitante. Por lo tanto ni la preparación como tal ni los productos de acetilación que resultan de ella, en sí mismos, constituyen un objeto de la presente invención. - - - - -

80. En cambio, constituye un objeto de la presente invención, según se ha dicho ya, un procedimiento para la preparación de hilos e hilados a base de viscosa, con los componentes arriba indicados, para dar lugar después a hilados de propiedades tintóreas mejoradas con respecto a los hilados de solo polímeros del acrilonitri-

272902



lo, y teniendo una óptima estabilidad. - - - - -

85. Para preparar las viscosas y los hilados según las mejoras de la presente invención, se siguen los siguientes procedimientos. - - - - -

Si se parte de polímeros del acrilonitrilo en polvo, se preparan las respectivas viscosas de hilar

90. disolviendo los componentes deseados de los hilados directamente en el solvente de hilatura, que será preferentemente uno de los solventes orgánicos normalmente usados en la hilatura de los polímeros del acrilonitrilo, como dimetilformamida, butirolatona, carbonato de

95. etileno, mezclas de formamida y nitrometano, dimetilacetamida y otros. Ante todo se disuelve la substancia aditiva, que es soluble también en frío, en la proporción requerida, después se añade siempre en frío la cantidad requerida de polvo de acrilonitrilo que se

100. dispersa sin disolverse hasta la desaparición de los grumos. Luego se calienta, agitando, por ejemplo a 80°C hasta que también el polímero del acrilonitrilo quede completamente disuelto. Se obtiene así la viscosa preparada para enviar a la hilatura en seco o en húmedo

105. con los métodos conocidos. - - - - -

La adición de almidón fosfoacetado y de almidón diacetado aporta una neta mejora del teñido con los colorantes básicos. Si se sustituye una parte de dichos aditivos por diacetato de celulosa, se atenúa ligeramente el teñido con colorantes básicos pero se in-

110.



crementa netamente el teñido con colorantes dispersos. - - - - -

- Si no se usan polímeros en polvo pero se dispone de viscosas obtenidas directamente por poli-
115. merización del acrilonitrilo en un solvente de hilatura adecuado, se pueden preparar aparte soluciones viscosas de sustancias aditivas y mezclar después las dos viscosas en las proporciones requeridas, teniendo en cuenta las respectivas concentraciones, hasta la completa homogeneización, a temperaturas entre 70°C y 80°C. - - - - -
- 120.

- En este segundo caso, para incorporar mejor las sustancias aditivas éstas pueden añadirse en una fase de la preparación por polimerización en solvente, de las viscosas de polímero del acrilonitrilo. En todo caso, la concentración de sólidos de la viscosa está comprendido entre 10 y 25% y preferentemente 17-18%. -
- 125.

- Por otra parte es de notar que se llega hasta el 40% de almidón, pero las soluciones viscosas pueden ser entonces poco estables. - - - - -
- 130.

- Para evitar este último inconveniente la preparación de las viscosas objeto de la presente invención puede también variarse en el sentido de que se prepara una solución en el solvente de hilatura del monómero o de los monómeros correspondientes al polímero del acrilonitrilo que se quiere obtener, que pue-
- 135.

272902



140. de contener también polímeros adicionales, y sustancias aditivas y después se procede a la polimerización en presencia de las sustancias aditivas. Se añaden normalmente catalizadores de polimerización adecuados, en particular peróxido de benzoílo, peróxido de laurilo o azobisisobutironitrilo. - - - - -

145. Cuando el polímero del acrilonitrilo sea el poli-acrilonitrilo, el monómero será el acrilonitrilo puro. Pero en la presente solicitud la expresión "polímeros del acrilonitrilo" tiene que entenderse en sentido lato como se ha precisado más arriba. - - - - -

150. Las sustancias aditivas son: el almidón diacetado y el almidón fosfoacetado (teniendo esta locución el sentido que se ha precisado más arriba) con la adición de acetato, preferentemente diacetato de celulosa. - - - - -

155. Como copolímeros adecuados para la copolimerización con acrilonitrilo se puede indicar el estirolo, el ácido itacónico, el anhídrido maleico, vinilpiridina, ácidos sulfónicos no saturados como por ejemplo ácido alilsulfónico o ácido vinilsulfónico o sus sales alcalinas que sean solubles en el solvente aplicado o en la mezcla de polimerización, en especial las sales de sodio y de amonio de los ácidos sulfónicos no saturados -copolimerizándolos solos o mezclados entre sí y el acrilonitrilo en presencia de los derivados acetilados de carbohidratos naturales- pudiendo añadirse estos últimos antes o después de la reacción de polimerización. - - - - -

160.

165.

272902



Como copolímeros adicionales se pueden indicar el polímero del monoéster metílico del ácido itacónico, copolímero ácido itacónico y estírol, ácido poliacrílico insoluble en agua. - - - - -

170. Como solvente preferido se indica la dimetilformamida; pero pueden emplearse también butirolatona, mezclas de formamida y nitrometano, carbonato de etilo y otros. - - - - -

Las temperaturas y los tiempos de polimerización son conocidos de la técnica, operándose a 60°C y duran 5-6 horas. - - - - -

La estabilidad y las propiedades ventajosas de las viscosas obtenidas según este último procedimiento son puestas de relieve en las siguientes consideraciones: - - - - -

180. Ante todo en estas viscosas no es visible ninguna deshomogeneidad al microscopio a luz normal y a 50 aumentos. Todo peligro de sedimentación de las viscosas queda eliminado por cuanto incluso después de 10 días de descanso a 60°C y 4 meses de descanso a temperatura ambiente no se ha encontrado el menor indicio de sedimentación. - - - - -

185. Se obtienen óptimas viscosas mezclando en cualquier proporción las sustancias aditivas y el polímero del acrilonitrilo; por tanto se puede subir incluso a 50% de sustancias aditivas e incluso más sin comprometer las posibilidades de hilatura y sin incurrir en el peligro

190. - - - - -



195. de la sedimentación. Este aumento en los porcentajes de substancias aditivas puede ser ventajoso para aumentar aún las propiedades tintóreas del hilado. Por lo menos hasta un porcentaje del 40% respecto al polímero del acrilonitrilo, la adición de substancias aditivas no compromete sensiblemente las características dinamométricas de los hilados. - - - - -

200. Además, los hilados obtenidos con viscosas según la invención, muestran -verosímilmente a causa de la mejor homogeneidad de las viscosas- un aspecto mejorado de las secciones transversales de cada filamento. Finalmente la velocidad de polimerización resulta aumentada, y los hilados obtenidos son más blancos siendo las viscosas más claras. - - - - -

205.

Se ilustrará ahora la invención con los siguientes ejemplos de ejecución no limitativos. - - - - -

EJEMPLO 1

210. En un matraz de dos litros, provisto de agitador, termómetro, tubo de entrada y salida para el gas inerte y refrigerante de reflujo, instalado en un termostato de agua mantenido a 60°C, después de haberlo lavado previamente con nitrógeno o argón, ambos desprovistos de oxígeno, se pone una mezcla constituida por 300

215. gr. de dimetilformamida y por 200 gr. de acrilonitrilo destilado manteniéndolo todo en una atmósfera de gas inerte. Se agita la mezcla y se añaden 2,4 gr. de ácido itacónico y 2,4 gr. de polímero del monoéster metílico del ácido itacónico, y 20 gr. de almidón fosfoacetado

220. anhidro conteniendo el 48% de ácido acético de grado de

272902



225. acetilación de un diacetato y conteniendo un 1,3% de ácido fosfórico combinado. Después de media hora de agitación se ha completado la solución. Se lleva entonces la masa a la temperatura de 60°C y se añade, siempre con agitación, 1,2 gr. de laurilperóxido. Después de 10 minutos la masa empieza a enturbiarse, lo que indica que se ha iniciado la polimerización. - - - - -

230. Manteniendo la temperatura de la mezcla entre 60°C y 61°C, y agitándola por otras 5 horas, se transforma poco a poco en una masa pastosa blanca difícilmente agitable. - - - - -

Terminada la polimerización la masa contiene, en forma de polímero precipitado, un 44,8% del acrilonitrilo añadido al empezar. - - - - -

235. Entonces se añaden 400 gr. de dimetilformamida a la masa y se deslía siempre a 60°C, con agitación forzada hasta la homogeneización. - - - - -

240. El refrigerante de reflujo es substituido por un refrigerante descendente, la temperatura de la masa es llevada a 85°C y en un vacío de 100 mm Hg se inicia la destilación del acrilonitrilo no polimerizado cuyos vapores se condensan con salmuera a -10°C. La destilación es detenida cuando pasan los vapores de dimetilformamida desprovistos de acrilonitrilo, lo cual se observa por la subida de la temperatura (PE₁₀₀ = 88°C). En

245. este momento se condensan 278 gr. de una mezcla conteniendo el 60% de dimetilformamida y el 40% de acrilonitrilo. Se obtienen como residuos en el matraz 647 gr. de viscosa al 17,4% de sólidos, formados a su vez por un 82,9%

272902



250. de copolímero de acrilonitrilo y ácido itacónico y por un 17,1% de almidón fosfoacetado. La viscosa se presenta homogénea, débilmente coloreada de pardo y de un polímero con viscosidad por caída de bola a 60°C de 32'' (bola de acero de un diámetro de 2,5 mm. en un tubo de una altura de 20 cm). - - - - -

255. El hilado obtenido hilando dicha viscosa con los métodos conocidos en seco o en húmedo, presenta óptimas características dinamométricas y tintóreas con los colorantes básicos y posibilidades mejoradas de teñido también con los colorantes dispersos. Las secciones transversales del filamento son uniformes, sin grietas y casi redondas. Parte de esta viscosa ha sido mantenida en descanso a 60°C durante 8 días y a temperatura ambiente durante dos meses sin notar el menor indicio de sedimentación. - - - - -

260. Los hilados tienen un tacto muelle y lanoso.

EJEMPLO 2

265. Se usa el mismo aparato del ejemplo núm. 1.

270. El procedimiento de polimerización corresponde al procedimiento descrito en el ejemplo núm 1. - - - - -

275. 2,5 gr. de ácido itacónico y 90 gr. de almidón diacetado de grados de acetilación 2 han sido disueltos en una mezcla constituida por 250 gr. de acrilonitrilo y 250 gr. de dimetilformamida con las modalidades del ejemplo núm. 1. - - - - -

2728



Después de 5 horas de polimerización se obtiene una masa pastosa que contiene el 40% del acrilonitrilo adicionado, bajo forma de polímero precipitado.

280. Se añaden 670 gr. de dimetilformamida, se deshace la masa a 60°C agitando fuertemente durante 20 minutos hasta que la masa es homogénea y sin grumos. Se lleva la temperatura a 85° y se inicia la destilación en el vacío para eliminar y recuperar el acrilonitrilo no polimerizado. - - - - -

285. Se hace proseguir la destilación hasta que pasan vapores de dimetilformamida desprovistos de acrilonitrilo. Esto se verifica después de haber condensado 242 gr. de un destilado constituido por un 38% de dimetilformamida y un 62% de acrilonitrilo. - - - - -

290. Se obtienen así 1.015 gr. de viscosa que contiene el 19,1% de sólidos constituidos a su vez por un 40% de almidón diacetado y por un 60% de copolímero de acrilonitrilo y ácido itacónico de un peso molecular de 53.000. - - - - -

295. La viscosa tiene una viscosidad de 32 segundos a 60°C. - - - - -

El hilado presenta buenas características dinamométricas. - - - - -

300. Las propiedades del tejido son óptimas con colorantes básicos y dispersos, e incluso mejoradas las posibilidades con colorantes ácidos. - - - - -

Parte de esta viscosa ha sido mantenida en

272002



305. descanso a 60°C durante 8 días y a temperatura ambiente durante dos meses sin notar el menor indicio de sedimentación. - - - - -

EJEMPLO 3

Se usa el mismo aparato del ejemplo núm. 1. - -

310. 3 gr. de ácido itacónico y 54 gr. de almidón diacetado y 36 gr. de diacetato de celulosa son disueltos en una mezcla constituida por 250 gr. de dimetilformamida y 250 gr. de acrilonitrilo. La polimerización se efectúa como en el ejemplo núm. 2. - - - - -

El hilado obtenido hilando esta viscosa presenta buenas características dinamométricas. - - - - -

315. Las posibilidades de teñido de los colorantes básicos y dispersos son óptimas y netamente mejoradas las de colorantes ácidos. - - - - -

320. Parte de la viscosa ha sido mantenida en descanso a 60°C durante 8 días y a temperatura ambiente durante dos meses sin dar el mínimo indicio de sedimentación. - - - - -

EJEMPLO 4

Se usa el mismo aparato del ejemplo núm. 1. - -

325. 2,1 gr. de ácido itacónico y 70 gr. de diacetato de celulosa (al 53% de ácido acético) son disueltos en una mezcla constituida por 325 gr. de dimetilformamida y 175 gr. de acrilonitrilo, y la masa es polimerizada en las mismas condiciones del ejemplo núm. 3. - - - - -

272902



Al final de la polimerización se añaden
330. 600 gr. de dimetilformamida y después de desleir la
masa se lleva la temperatura a 85°C y se inicia la
destilación del acrilonitrilo no polimerizado. Para
obtener esto se condensan 381 gr. de destilado conte-
niendo el 74% de dimetilformamida y el 26% de acrilonitrilo. - - - - -

335. Se obtienen 791 gr. de una viscosa muy clara
que contiene un 18,6% de sólidos compuestos de un
47,6% de acetato de celulosa y de un 52,4% de copolí-
mero de acrilonitrilo y ácido itacónico. - - - - -

340. El hilado posee también óptimas caracterís-
ticas dinamométricas. - - - - -

Son óptimas las posibilidades de teñido
con colorantes dispersos. - - - - -

345. La viscosa dejada en descanso durante 8 días
a 60°C y a temperatura ambiente durante dos meses no
delata el menor indicio de sedimentación. - - - - -

350. Los ejemplos núms. 2, 3, 4 demuestran que
es posible obtener viscosas hilables y buenos hilados
también con porcentajes de substancia aditiva que pue-
den llegar al 50% sobre el polímero del acrilonitrilo.

EJEMPLO 5

Se usa el mismo aparato del ejemplo núm. 1.

En una mezcla de 320 gr. de dimetilformami-
da y de 300 gr. de acrilonitrilo se añaden en frío

272902



355. 25 gr. de una mezcla aditiva constituida por 60% de almidón diacetado y por 40% de acetato de celulosa. - - - -

Cuando la substancia aditiva se ha disuelto, la solución se lleva a la temperatura de 60°C y se añade, siempre con agitación, una solución de 5 gr. de ácido

360. vinilsulfónico en 24 gr. de dimetilformamida y una solución de 1, 2 gr. de peróxido de laurilo en 24 gr. de dimetilformamida. - - - -

Después de aproximadamente un minuto, la mezcla empieza a enturbiarse, lo cual indica que se ha iniciado la polimerización. - - - -

365.

Manteniendo la temperatura de la mezcla entre 60° C y 61°C, y agitándola por otras 5 horas, se transforma poco a poco en una masa pastosa blanca difícilmente agitable. - - - -

370. Terminada la polimerización, la masa contiene, bajo forma de polímero precipitado, un 35% del acrilonitrilo añadido al empezar. - - - -

Ahora se añaden 528 gr. de dimetilformamida a la masa y se la deslíe con agitación forzada hasta la homogenización. - - - -

375.

Después de la destilación de la dimetilformamida sobrante, se obtiene como residuos en el matraz 660 gr. de una solución viscosa que contiene un 20% de polímero con viscosidad por caída de bola a 60°C de 45" y un peso molecular medio de 55.000. - - - -

380.

27290



El polímero contiene un 18,2 de sustancias aditivas y un 1,5 de grupos SO_3H . - - - - -

385: El hilado obtenido con el nuevo copolímero presenta óptimas características dinamométricas, es muy blanco y ofrece buenas posibilidades de teñido con colorantes básicos, con una solidez a la luz de dicho teñido de 6-7 (ASTM). - - - - -

El hilado presenta además óptimas resistencias a volverse amarillo con el calor. - - - - -

390. EJEMPLO 6

Se usa el mismo aparato del ejemplo núm. 1. - -

395. El procedimiento de polimerización corresponde al procedimiento descrito en el ejemplo núm. 1, con la diferencia de que la mezcla aditiva, constituida por un 60% de almidón diacetado y por un 40% de acetato de celulosa, no se añade a la masa de polimerización antes del principio de la reacción, sino que se la disuelve en la misma cantidad que en el ejemplo núm. 1, es decir en 528 gr. de dimetilformamida añadidos después de la polimerización efectuada y antes de la destilación del acrilonitrilo no polimerizado. - - - - -

400. Se obtiene una viscosa final y de ella un hilado que presenta desde el punto de vista tintóreo las mismas características del ejemplo núm. 1. - - - -

405. EJEMPLO 7

Se usa el mismo aparato del ejemplo núm. 1.



Después de haber mezclado 275 gr. de butirolatona y 225 gr. de acrilonitrilo se disuelven en frío y bajo agitación 24 gr. de substancia aditiva constituida por 85% de almidón diacetado y 15% de acetato de celulosa.

410.

Cuando la substancia aditiva se ha disuelto la temperatura se lleva a 60°C y se añaden 3,6 gr. de alil-sulfonato de amonio y 0,9 gr. de laurilperóxido bajo agitación. - - - - -

415.

Después de 20 minutos la masa se enturbia y se la mantiene a la temperatura indicada por otras 6 horas. En este momento toda ella se ha transformado en una masa pastosa que contiene como polímero precipitado el 40% del acrilonitrilo añadido. - - - - -

420.

Se añaden 500 gr. de butirolatona para desleir y homogenizar la masa bajo fuerte agitación y se elimina por destilación el acrilonitrilo no polimerizado, condensando 202 gr. de mezcla constituida por aproximadamente un 67% de acrilonitrilo y un 33% de butirolatona. - -

425.

En el matraz quedan 826 gr. de viscosa conteniendo el 15% aproximadamente de sólidos constituidos a su vez por un 20% de substancia aditiva y por un 80% de polímero. - - - - -

430.

El polímero posee un peso molecular medio de 90.000 y el hilado obtenido con él presenta buenas características dinamométricas y tintóreas como el hilado del ejemplo núm. 1. - - - - -



EJEMPLO 8

72902

Se usa el mismo aparato del ejemplo núm. 1.

435. Después de haber mezclado 275 gr. de dimetilformamida y 225 gr. de acrilonitrilo se disuelve en frío y bajo agitación 34 gr. de substancia aditiva constituida por un 50% de almidón diacetado y un 50% de acetato de celulosa. Cuando la mezcla aditiva se ha disuelto, la solución se lleva a la temperatura de 60°C y se añaden 3,7 gr. de venilsulfonato de sodio y 0,9 gr. de peróxido de laurilo. - - - - -

445. Después de 15' aproximadamente la mezcla empieza a enturbiarse, lo que indica que ha empezado la polimerización. Manteniendo la temperatura de la mezcla entre 60°C y 61°C y agitándola todavía por otras 6 horas se transforma poco a poco en una masa pastosa. - - -

450. La masa contiene en este momento, bajo la forma de polímero precipitado, un 41,8% del monómero añadido al empezar. - - - - -

Ahora se añaden 400 gr. de dimetilformamida a la masa y se la deslie con agitación hasta la homogeneización. - - - - -

455. Después de la destilación del acrilonitrilo no polimerizado como en el ejemplo núm. 1 se recuperan 193,6 gr. de una mezcla conteniendo un 68,6% de acrilonitrilo y un 31,4% de dimetilformamida. El residuo en el matraz -745 gr.-consiste en una viscosa completamente disuelta, ligeramente enturbiada de ama-



460. rillo limón, que contiene un 17,6% de polímeros con una viscosidad por caída de bola a 60°C de 30". - - - - -

El peso molecular del polímero es de 60.300.

El rendimiento de polímero es de un 41,6% calculado sobre la masa de los monómeros que intervienen en la reacción. - - - - -

465.

El hilado obtenido con el nuevo polímero contiene un 25,5% de la mezcla de 50% de acetato de almidón y de 50% de acetato de celulosa y un 2% de grupos SO₃H, es muy blanco y se tinte muy bien con colorantes básicos y dispersos con una solidez a la luz de dicho teñido de 6 (ASTM). - - - - -

470.

EJEMPLO 9

Se usa el mismo aparato del ejemplo núm.1. - -

475.

Después de haber mezclado 250 gr. de dimetilformamida y 250 gr. de acrilonitrilo se disuelven en frío y bajo agitación 23 gr. de substancia aditiva constituida por 80% de almidón diacetado y por 20% de acetato de celulosa. - - - - -

480.

Quando la mezcla se ha disuelto se lleva la solución a la temperatura de 60°C y siempre bajo agitación se añaden 2 gr. de alil-sulfonato de sodio y 1,5 gr. de venilsulfonato de sodio y 0,7 gr. de laurilperóxido.

La masa después de 15 minutos se enturbia y se la mantiene en agitación a 60°C-61°C por otras 6 ho-



485. ras. En este momento se ha transformado en una masa pastosa blanca que contiene bajo forma de polímero precipitado un 37% de monómeros añadidos al empezar. - - -

Se añaden 400 gr. de dimetilformamida, y se deslie bajo fuerte agitación hasta la completa homogenización. - - - - -

490.

Se destila el acrilonitrilo no polimerizado condensando 273 gr. de destilado conteniendo un 58% en peso de acrilonitrilo y un 42% de dimetilformamida. - -

495.

En el matraz quedan 655 gr. de viscosa conteniendo un 18% de sólidos constituidos a su vez por un 19,1% de substancia aditiva y por un 80,9% de polímero que tiene un peso molecular de 57.000. - - - - -

500.

El hilado obtenido con esta viscosa presenta las mismas características dinamométricas y tintóreas que el del ejemplo núm. 8. - - - - -

EJEMPLO 10

Se usa el mismo aparato del ejemplo núm. 1.

505.

20 gr. de almidón fosfoacetado conteniendo un 3% de ácido fosfórico como ester y un 48% de ácido acético (lo cual corresponde aproximadamente al grado de acetilación de un diacetato) se disuelven en 488 gr. de dimetilformamida a temperatura de 15-20°C. - - - - -

510.

Después de aproximadamente una hora se ha completado la solución, limpia y homogénea. En éste momento se añaden 80 gr. de polímeros de poliacrilonitrilo en polvo de un peso molecular de 61.000; se deja disper-

272902



515. sar el polvo en frío por media hora hasta la desaparición de los grumos, después de lo cual se lleva el agua en el termostato a 80°C dejando agitar la masa por otras dos horas hasta la completa disolución del polímero y la obtención de una viscosa casi transparente ligeramente amarilla. - - - - -

520. La viscosa obtenida tiene un contenido del 17% de sólidos constituidos a su vez por un 20% de almidón fosfoacetado y por un 80% de poliacrilonitrilo. La viscosidad a 60°C es de 40"; medida por caída de bola de acero de un diámetro de 2,5 mm. en un tubo de una longitud de 20 cm; queriendo obtener el hilado opaco, se añaden 5 gr. de viscosa madre conteniendo un 25% de óxido de titánio y un 10% de poliacrilonitrilo dispersados en dimetilformamida. Hilando en seco o en húmedo con los baños de hilatura de consuetud, por ejemplo una solución; conteniendo un 50% de acetato de potasio, un 12% de D.M.F. y un 38% de agua, se obtienen hilados de óptimas propiedades tintóreas con colorantes básicos y discretas con colorantes dispersos. - - - - -

525. Hilando en seco o en húmedo con los baños de hilatura de consuetud, por ejemplo una solución; conteniendo un 50% de acetato de potasio, un 12% de D.M.F. y un 38% de agua, se obtienen hilados de óptimas propiedades tintóreas con colorantes básicos y discretas con colorantes dispersos. - - - - -

530. - - - - -

EJEMPLO 11

Se usa el mismo aparato del ejemplo núm. 1.

535. Se actúa como en el ejemplo núm. 10, pero empleando 12 gr. de almidón fosfoacetado y 8 gr. de diacetato de celulosa al 52-54% de ácido acético, que son disueltos junto con 80 gr. de poliacrilonitrilo, Mediante el hilado de esta viscosa se obtienen hilados de buenas propiedades tintóreas para los colorantes básicos y me-

272802



540. joradas para los colorantes dispersos. - - - - -

EJEMPLO 12

Se usa el mismo aparato del ejemplo núm. 1.

Se actúa como en el ejemplo núm. 10, pero empleando 20 gr. de almidón diacetado que contiene un
545. 46-48% de ácido acético. El hilado obtenido presenta óptimas cualidades tintóreas con los colorantes básicos y discretas con los colorantes dispersos. - - - - -

EJEMPLO 13

Se usa el mismo aparato del ejemplo núm. 1.

550. Se actúa como en el ejemplo núm. 11, pero empleando 12 gr. de almidón diacetado y 8 gr. de diacetato de celulosa. El hilado obtenido presenta buenas propiedades tintóreas con los colorantes básicos y propiedades mejoradas con los colorantes dispersos. - - - - -

555. EJEMPLO 14

Se usa el mismo aparato del ejemplo núm. 1.

800 gr. de viscosa al 17% de poliacrilonitrilo obtenida copolimerizando el acrilonitrilo en dimetilformamida con 3% de ácido itacónico, constituyen un material de partida. Aparte, en un matraz de dos litros provisto de agitador y de un tubo para entrada y salida del nitrógeno, se disuelven bajo corriente de nitrógeno 34
560. gr. de almidón acetado y 166 gr. de dimetilformamida. Es bueno que el nitrógeno esté desprovisto de oxígeno.

272902



565. para reducir la posibilidad de oscurecimiento de la viscosa. - - - - -

Después de media hora de agitación el almidón diacetado queda disuelto completamente. Se lleva la temperatura a 70°C y se vierten en la solución lentamente

570. bajo agitación los otros 800 gr. de viscosa de copolímero del acrilonitrilo. Las dos viscosas son mezcladas juntamente con fuerte agitación y después de una hora la viscosa final está dispuesta para hilar. Debe ser hilada dentro de 24 horas para evitar la separación de las dos viscosas. - - - - -

575.

El hilado obtenido presenta las mismas características tintóreas del obtenido con el ejemplo núm.

12. - - - - -

EJEMPLO 15

580. Se usa el mismo aparato del ejemplo núm. 1. - -

4,5 gr. de ácido itacónico y 2,3 gr. de polímero del monoéster metílico del ácido itacónico son disueltos en 500 gr. de dimetilformamida. Se añaden después 450 gr. de acrilonitrilo destilado. - - - - -

585. Cuando la masa en el matraz ha conseguido los 60°C aproximadamente, se inicia la agitación y se introducen 50 gr. de dimetilformamida conteniendo disueltos 1,80 gr. de laurilperóxido. Después de 5 minutos se nota un enturbiamiento de la masa lo cual indica que se

590. ha iniciado la polimerización. Se deja proseguir por

27250



otras 5 horas después de lo cual se obtiene una masa pastosa blanca que contiene bajo forma de polímero precipitado un 38% de acrilonitrilo añadido. - - - - -

595. En este momento se añaden 822 gr. de dimetilformamida conteniendo disueltos 42 gr. de almidón diacetado como el empleado en el ejemplo núm. 12, que de este modo se dispersa uniformemente en la fase líquida en la cual es perfectamente soluble. Después de media hora de agitación la masa se presenta perfectamente uniforme y sin grumos. - - - - -

En este momento se eleva la temperatura a 85°C y se inicia la destilación para eliminar y recuperar el acrilonitrilo no utilizado, en un vacío de 100 mm Hg condensando los vapores con salmuera a -15°C. - - - - -

605. La destilación es detenida cuando pasan vapores de dimetilformamida desprovistos de acrilonitrilo. - - -

610. En el matraz quedan 1.209 gr. de viscosa casi limpia coloreada de amarillo que contiene un 18,4% de sólidos, constituidos a su vez por un 81% de poli-acrilonitrilo y un 19% de almidón diacetado. La viscosa tiene una viscosidad a 60° de 41"; medida como en el ejemplo núm. 1 y es mucho más estable que la del ejemplo 5. - - -

615. El hilado obtenido con esta viscosa presenta óptimas características tintóreas con todos los colorantes básicos y discretas también con colorantes dispersos.

Se ha descrito la invención de modo no limita-



620. tivo y se pueden efectuar muchas variaciones y modificaciones por personas expertas sin salir del marco de la patente. Así pueden variarse los polímeros y copolímeros del acrilonitrilo, los grados de acetilación de las sustancias o las eventuales otras sustancias adicionales, las particulares modalidades de la polimerización, y cualquier técnica conocida puede emplearse para la polimerización y para la hilatura. - - - - -

625.

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España y todos sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

630.

1.- Perfeccionamientos en el procedimiento de preparación de hilos y de hilados de polímeros del acrilonitrilo, caracterizados por la provisión de soluciones viscosas de polímeros del acrilonitrilo, transformables en sólidos teniendo una buena afinidad para los colorantes básicos y una mayor solidez a la luz, conteniendo hasta un 50% en peso en conjunto de sustancias aditivas, constituidas por productos de acetilación del almidón y caracterizadas por una perfecta homogeneidad por una coloración clara y por una óptima estabilidad. -

635.

640.

2.- Perfeccionamientos en el procedimiento de preparación de hilos y de hilados de polímeros del acrilonitrilo, según la reivindicación 1, caracterizados porque los productos de acetilación del almidón son ace-

272907



645. tatos del almidón de un grado de acetilación parcial, preferentemente comprendido entre 1,5 y 2, y correspondiente aproximadamente al almidón diacetado, o bien productos poseyendo un grado análogo de acetilación, conteniendo ácido fosfórico combinado en proporciones preferentemente del 1 al 3%. - - - - -

650. 3.- Perfeccionamientos en el procedimiento de preparación de hilos y de hilados de polímeros del acrilonitrilo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados por añadirse además a dichas viscosas otros polímeros naturales o modificados como acetato de celulosa, preferentemente diacetato. - - - - -

660. 4.- Perfeccionamientos en el procedimiento de preparación de hilos y de hilados de polímeros del acrilonitrilo, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizados porque los productos de acetilación del almidón y el acetato de celulosa, si está presente, son utilizados en un porcentaje total variable de un 5 a un 50% y preferentemente de un 5 a un 25% del peso total del producto terminado. - - - - -

665. 5.- Perfeccionamientos en el procedimiento de preparación de hilos y de hilados de polímeros del acrilonitrilo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados por emplearse como solvente un solvente orgánico o inorgánico del polímero del acrilonitrilo empleado. - - - - -

670. 6.- Perfeccionamientos en el procedimiento de



272902

preparación de hilos y de hilados de polímeros del acrilonitrilo, según la reivindicación 5, caracterizados por utilizarse las substancias aditivas en la medida de un 15 a un 20%. - - - - -

675.

7.- Perfeccionamientos en el procedimiento de preparación de hilos y de hilados de polímeros del acrilonitrilo, según una o más de las reivindicaciones precedentes, caracterizados porque la concentración de acrilonitrilo en la solución total está comprendida entre un 30 y un 60% en peso y preferentemente entre un 40 y un 50% en peso. - - - - -

680.

8.- Perfeccionamientos en el procedimiento de preparación de hilos y de hilados de polímeros del acrilonitrilo, según una o más de las reivindicaciones precedentes caracterizados porque el monómero sulfonado adicional o la mezcla de monómeros sulfonados adicionales está en proporción entre un 0,1 y un 5% y preferentemente entre un 0,5 y un 3% en peso del acrilonitrilo utilizado. - - - - -

685.

690.

9.- Perfeccionamientos en el procedimiento de preparación de hilos y de hilados de polímeros del acrilonitrilo, según una o más de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizados porque el monómero no sulfonado y la mezcla de monómeros no sulfonados se utiliza en una cantidad entre un 5 y un 15% y preferentemente en una cantidad entre un 7 y un 10% en peso del acrilonitrilo utilizado.

695.

10.- Perfeccionamientos en el procedimiento de

272902



700.

preparación de hilos y de hilados de polímeros del acrilonitrilo, según una o más de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizados porque el derivado acetilado de polímeros naturales se usa en una cantidad entre un 5 y un 30% en peso y preferentemente en una cantidad entre un 8 y un 20% en peso del acrilonitrilo utilizado.

705.

11.- Perfeccionamientos en el procedimiento de preparación de hilos y de hilados de polímeros del acrilonitrilo, según la reivindicación 5, caracterizados porque el solvente empleado es elegido entre los siguientes: dimetilformamida, dimetilacetamida, butirolactona, mezclas de butirolactona y dimetilformamida, carbonato de etileno y mezclas de formamida y nitrometano. - - - - -

710.

12.- Perfeccionamientos en el procedimiento de preparación de hilos y de hilados de polímeros del acrilonitrilo, según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizados porque se disuelven en el solvente de hilatura, contemporaneamente o sucesivamente, las sustancias aditivas y el polímero del acrilonitrilo. - -

715.

13.- Perfeccionamientos en el procedimiento de preparación de hilos y de hilados de polímeros del acrilonitrilo, según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizados porque se prepara separadamente una viscosa del polímero del acrilonitrilo y una solución de las sustancias aditivas, preferentemente en el mismo solvente, y se mezclan las dos soluciones. - - - - -

720.



725. 14.- Perfeccionamientos en el procedimiento de preparación de hilos y de hilados de polímeros del acrilonitrilo, según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizados porque se prepara una solución de poliacrilonitrilo en el solvente de hilatura por polimerización directa del acrilonitrilo en el propio solvente, eventualmente en presencia de comonomeros o polímeros adicionales y se añaden las sustancias aditivas, eventualmente disueltas con anterioridad en un solvente, en polimerización parcialmente o totalmente cumplida, pero antes de destilar la solución, para eliminar el exceso de solvente y el acrilonitrilo no polimerizado. - - - -
- 730.
- 735.

- 15.- Perfeccionamientos en el procedimiento de preparación de hilos y de hilados de polímeros del acrilonitrilo, según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizados porque las sustancias aditivas, y en particular, los productos de acetilación o fosfoacetilación del almidón y eventualmente el acetato de celulosa son añadidos a una solución del acrilonitrilo y de los eventuales comonomeros y eventuales polímeros adicionales, en el solvente de hilatura, porque se procede a la polimerización del acrilonitrilo y eventuales comonomeros con técnicas conocidas de por sí, porque seguidamente se destila el exceso de solvente y el acrilonitrilo no polimerizado, y se lleva la viscosa al contenido deseado de sustancia sólida. - - - - -
- 740.
- 745.
- 750.

16.- Perfeccionamientos en el procedimiento

27233



755. de preparación de hilos y de hilados de polímeros del acrilonitrilo, según una o más de las reivindicaciones 12 a 15, caracterizados porque los comonomeros pueden ser uno o más ácidos sulfónicos no saturados o sus sales alcalinas o de amonio. - - - - -

760. 17.- Perfeccionamientos en el procedimiento de preparación de hilos y de hilados de polímeros del acrilonitrilo, según una o más de las reivindicaciones 12 a 16, caracterizados porque el derivado acetilado del polímero natural es el almidón diacetado. - - - - -

765. 18.- Perfeccionamientos en el procedimiento de preparación de hilos y de hilados de polímeros del acrilonitrilo, según una o más de las reivindicaciones 12 a 17, caracterizados porque la polimerización se efectúa a temperaturas entre 45°C y 100°C y preferentemente entre 55°C y 65°C. - - - - -

770. 19.- Perfeccionamientos en el procedimiento de preparación de hilos y de hilados de polímeros del acrilonitrilo, según una o más de las reivindicaciones 12 a 18, caracterizados porque la polimerización se realiza en un espacio de tiempo entre 5 y 12 horas. - - - - -

775. 20.- Perfeccionamientos en el procedimiento de preparación de hilos y de hilados de polímeros del acrilonitrilo, caracterizado porque se preparan soluciones viscosas por un procedimiento según una o más de las reivindicaciones 12 a 19 y se hilan las soluciones viscosas en seco o en húmedo con técnica conocida. - - - - -



780.

21.- "PERFECCIONAMIENTOS EN EL PROCEDIMIENTO
DE PREPARACION DE HILOS Y DE HILADOS DE POLÍMEROS DEL
ACRILONITRILIO". - - - - -

Todo ello según se describe y reivindica en la
presente memoria, que consta de treinta y una hojas, fo-
liadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, - 4 DIC. 1961

P. A.

MARCELINO CURELL SUÑOL

P. P.

ct.