

325752

PATENTE DE INTRODUCCION

Your Case No. 15.725.

325752



## *Memoria Descriptiva*

*sobre*

"PROCEDIMIENTO PARA ABATIR LA ESTRUCTURA DE UN MATERIAL FILAMENTARIO GELIFICADO".

*Solicitante:* AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana, residente en Berdan Avenue, Township of Wayne, Estado de New Jersey, EE. UU. de A,

-----

El invento se refiere de una forma general al arte de producir poliacrilonitrilo filamentario y, de una forma más particular, se refiere a un procedimiento nuevo y perfeccionado para abatir la estructura

5. de material filamentario gelificado compuesto de agua

325752



y un polímero de acrilonitrilo que contiene una mayor parte en peso de acrilonitrilo combinado.

Hasta el presente se han sugerido varios procedimientos para reproducir filamentos, películas

5. y otros artículos conformados de acrilonitrilo homopolimérico y de copolímeros con una mayor proporción de acrilonitrilo y una menor proporción de otro monómero o monómeros. Por ejemplo, en la Patente Norteamericana de Reim N° 2.117.210, de fecha 10 de mayo de 1938,
10. se propone que el poliacrilonitrilo se disuelva en un compuesto de amonio cuaternario, más particularmente un compuesto de piridinio tal como el cloruro de piridinio benzílico y que se emplee la solución resultante en la elaboración de películas, hilados y otros
15. cuerpos conformados o extruídos con dicho producto. Asimismo, en la Patente Norteamericana de Reim N° 2.140.921, fechada en 20 de diciembre de 1938, se propone que se disuelvan varios compuestos de polivinilo incluyendo poliacrilonitrilo y los copolímeros de acrilonitrilo con otro compuesto vinílico en soluciones
20. acuosas concentradas de sales inorgánicas (metálicas), v.g., cloruros, bromuros, ioduros, tiocianatos, percloratos y nitratos, y que las soluciones resultantes se empleen en la manufactura de hilados, películas, etc.
25. En las patentes norteamericanas de Latham 2.404.714; Rogers 2.404.715; Rogers 2.404.725; Hansey 2.404.716; Houtz 2.404.713-722, -724 y -727; Merner 2.404.723; Charch 2.404.726 y Finzel 2.404.728, todas ellas de fecha 23 de julio de 1946, se hacen públicas diversas
30. soluciones de disolvente orgánico de poliacrilonitrilo



y copolímeros con un 85% en peso por lo menos de acrilonitrilo con otro monómero y también el uso de dichas soluciones en la elaboración de películas, filamentos, etc. con dichos productos.

5. Otro procedimiento para producir filamentos y otros productos modelados o extruídos con polímeros (homopolímeros) y copolímeros de acrilonitrilo se descubren y reivindican en la Patente Norteamericana de Cresswell N° 2.558.730, de fecha 3 de julio de 1951. El
10. invento hace público y reivindica que la patente se basa en el descubrimiento que se pueden producir películas, filamentos, hilados y otros artículos modelados partiendo de productos de la polimerización de acrilonitrilo del tipo descrito en la memoria y en las patentes mencionadas, así como más adelante en esta memoria, precipitando y coagulando el producto de la polimerización en su forma aproximada deseada partiendo de una solución coagulable acuosa del mismo, más en particular, una solución salina acuosa concentrada, del tipo descrito por
15. Reim en su Patente Norteamericana N° 2.140.921, efectuándose la precipitación por contacto de dicha solución con un coagulante acuoso frío, en particular simplemente agua, a una temperatura que no exceda sensiblemente de +10°C. Este coagulante no ha de ser un disolvente del
20. producto de la polimerización pero debe disolver el disolvente empleado en la disolución del citado producto. Sorprendentemente, se descubrió que manteniendo la temperatura del coagulante acuoso a una temperatura de +10°C o inferior, v.g., del orden de -15°C a +10°C y,
25. preferiblemente de -15°C a aproximadamente +5°C, los
- 30.

325752



- geles precipitados son en general claros o sensiblemente claros aunque dúctiles y, en filamentos, hilados u otras formas, pueden ser estirados para orientar las moléculas aumentando, por consiguiente, su
5. adherencia, resistencia a la tracción, dureza, elasticidad y mejorando de cualquier modo las propiedades del producto acabado.
- Todavía se conocen otros procedimientos para producir material filментарio de un polímero de acrilonitrilo. Por ejemplo la Patente Británica Nº 714.530 describe un procedimiento por el que se forma un hilado de una solución para hilatura que contiene un poliacrilonitrilo y, como disolvente del mismo, una mezcla consistente esencialmente en agua,
10. uno o más líquidos alifáticos miscibles en agua que contienen un grupo hidroxil alcoholico y no más de 6 átomos de carbono en la molécula, y una o más sales altamente solubles en agua de una clase particular que incluye los tiocianatos de metal alcalino.
15. En otro procedimiento para la producción de hilados con un polímero de acrilonitrilo (Patente Británica Nº 732.135), se extruye una solución del poliacrilonitrilo en una solución acuosa concentrada de sal soluble en agua que produce iones altamente hidratados
20. en una solución acuosa, cuya extrusión se hace caer en un baño acuoso coagulante en el que hay disuelto al menos un 5% en peso del mismo una sal soluble en agua empleada como disolvente del polímero, conteniendo también el baño coagulante un alcohol miscible en agua.
25. 30.



- Aunque los procedimientos descritos de una forma breve anteriormente y con mayor detalle en las patentes mencionadas son, en su mayor parte, satisfactorios y comerciales en la elaboración de materiales filamentosos útiles partiendo de acrilonitrilos homopoliméricos y diversos copoliméricos, son necesarios frecuentemente perfeccionamientos de elaboración al objeto de desarrollar propiedades óptimas en el producto y/o reducir su costo de manufactura. Por ejemplo, y según se expone en la Patente Norteamericana de Hare y otro N° 2.677.590 y en la Patente Norteamericana de Moody N° 2.677.591, ambas de fecha 4 de mayo de 1954, las técnicas de hilado en húmedo descritas en las patentes antes mencionadas de Houtz N° 2.426.719; de Watkins N° 2.451.420; de 12 de octubre de 1948 y de Hare N° 2.467.553 de 19 de abril de 1949 (en las que, en todos los casos, el polímero de acrilonitrilo se disuelve en un disolvente orgánico), producen hilados densos, lustrosos, de gran tenacidad con polímeros de acrilonitrilo; pero la velocidad de hilatura y la productividad son limitadas. Los titulares de patentes Hare y otro y Moody aseguran que se obtiene una velocidad tope de 91,44 metros por minuto con glicerol como baño coagulante pero que, cuando se usa una solución acuosa salina menos costosa como baño coagulante, las velocidades de hilatura suelen ser del orden de 45,72 metros por minuto. Aseguran además que es altamente deseable desde el punto de vista de la economía de producción, hilar un gran número de filamentos a altas velocidades en un baño barato coagulante (v.g. agua)
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.

325752



- del que se pueda recuperar con facilidad el disolvente del polímero; pero ello da por resultado hilados con diversos grados de porosidad, dependiendo de las condiciones de la hilatura y dichos hilados porosos carecen de resistencia y lustre y su uso en la industria textil es muy limitado. La solución que da Hare y otro al problema es humedecer el artículo poroso estirado de poliacrilonitrilo con un líquido volátil no disolvente del polímero (v.g., agua) y después poner en contacto el artículo de esta forma humedecido con un fluido (v.g., xileno) que tampoco es disolvente del polímero y que es inmisible con el líquido no disolvente volátil mencionado. El fluido inmisible se calienta a una temperatura de 100°C por lo menos, pero inferior a la temperatura de descomposición térmica del polímero, para evaporar así el volátil del polímero y así obtener un artículo sensiblemente no poroso. La solución que da Moody es someter el artículo de poliacrilonitrilo filamentario posoroso humedecido con agua, a presión lateral contra una superficie sólida a una temperatura de 100°C por lo menos pero inferior a la temperatura de descomposición térmica del polímero, hasta que el agua se elimina y el artículo de poliacrilonitrilo resulta no poroso. La superficie caldeada podría ser un rodillo caliente, vástago redondo o placa curvada.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Los problemas encontrados por Hare y otro y Moody cuando se emplea una solución para hilatura consistente en un polímero de poliacrilonitrilo disuelto en un disolvente orgánico son generalmente inexistentes cuando se emplea una solución compuesta de un polímero

30.



- de acrilonitrilo disuelto en una solución acuosa concentrada de una sal soluble en agua que produce iones áltamente hidratados en una solución acuosa, v.g., un tiocianato y, específicamente, tiocianato
5. sódico, extruyendo esta solución en un baño coagulante frío (que no exceda de +10°C) compuesto de agua sola o teniendo disuelto en dicho baño, por ejemplo, de un 3% a un 20% en peso del mismo la misma sal usada en la preparación del disolvente para el polímero de
10. acrilonitrilo, v.g., tiocianato sódico. No obstante, no existe el mismo problema de abatir o aplastar la estructura del poliacrilonitrilo filamentario en gel (específicamente acuagel o hidrogel) a un sólido denso y compacto al par que de una forma simultánea se
15. elimina la fase líquida (específicamente agua) del mismo. Se podría objetar que los vacíos en dicha estructura en gel se dilatarían o harían mayores por la aplicación de calor, debido a la acción del agua en dilatación y de su evolución de la masa; por lo que
20. dicho calor (tanto seco como húmedo) sería ineficaz para abatir o aplastar satisfactoriamente la estructura.

Las características de novedad del invento se delimitan en las reivindicaciones adjuntas. No obstante, se comprenderá mejor el invento tomando como referencia la descripción detallada que se da a continuación referenciada por los planos adjuntos en los que:

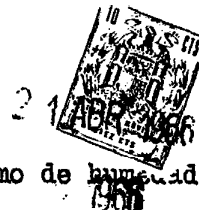
La Figura 1 es un gráfico de temperatura de bulbo seca en grados centígrados contra las humedades relativas mínima y máxima que debieran emplearse para



abatir o aplastar la estructura del material de poli-  
acrilonitrilo filamentario gelificado del tipo concer-  
niente al invento con lo que se obtendrán los resul-  
tados apetecidos; y

5. La Figura 2 ilustra de una forma esquemáti-  
ca un tipo de secador que puede utilizarse para lle-  
var el invento a la práctica.

El presente invento se basa en nuestro des-  
cubrimiento de que la estructura del material filamen-  
tario gelificado compuesto de agua y un polímero de  
10. poliacrilonitrilo que contiene una mayor proporción  
en peso de acrilonitrilo combinado puede abatirse  
de una forma eficaz y económica y pueden obtenerse  
productos sensiblemente uniformes de propiedades  
15. perfeccionadas (v.g., mejor y más uniforme receptivi-  
dad al tinte, mejor resistencia a la abrasión y mejor  
"tacto", menor tendencia a la fibrilación, etc.), se-  
cando el material filamentario citado en condiciones  
particulares y críticas de temperatura y humedad. Es-  
20. pecíficamente, hemos descubierto que, para asegurar  
estos resultados, la temperatura de bola seca debiera  
hallarse comprendida entre 93°C y 126,6°C y los por-  
centajes mínimo y máximo de humedad relativa debieran  
ser los correspondientes a temperaturas de bola hú-  
25. meda de 50°C y 80°C respectivamente. Dichas líneas  
de temperatura de bola húmeda constantes se ilustran  
con líneas sólidas A-A y D-D en el gráfico que cons-  
tituye la Figura 1 de los planos adjuntos. De prefe-  
rencia, los resultados deseados se consiguen cuando la  
30. temperatura de bola seca se halla entre 93, 3°C y



- 126,6°C y los porcentajes máximo y mínimo de humedad relativa son los correspondientes a las temperaturas de bola húmeda de 69,9°C a 75,3°C, respectivamente. Dichas líneas de temperaturas de bola húmeda constantes se ilustran con líneas discontinuas B-B y C-C en el gráfico adjunto. El secado en las condiciones descritas puede efectuarse mientras el material filamentario se halla bajo tensión o cuando se halla en estado relajado (carente de tensión).
- 5.
10. El secado en las condiciones mencionadas de temperatura y humedad se efectúa de preferencia mientras que el material filamentario de poliacrilonitrilo gelificado se halla en estado relajado y tiene, al principio de las operaciones de secado, un contenido de agua en exceso del valor crítico, empleando el término que se usa comúnmente en la práctica de la ingeniería química (referencia: Manual de Ingeniería Química de Perry, 3ª Edición, página 802, publicado en 1950 por Mc Graw Hill Company, de Nueva York).
- 15.
20. El secado se prosigue en estas condiciones hasta que se ha desprendido sensiblemente toda el agua del material filamentario y su estructura se ha abatido o aplastado. Controlando la humedad relativa durante el secado en unos niveles predeterminados, el material gelificado se abate de una manera uniforme y rinde un producto que puede teñirse de una manera uniforme y posee unas propiedades perfeccionadas como las mencionadas anteriormente. En ausencia de un control de humedad dentro de los límites anteriormente especificados, el material, si se
- 25.
- 30.

325752



- seca en humedades inferiores a las especificadas, contiene áreas opacas no abatidas que forman colores defectuosos cuando se tiñe el producto; o si se seca en humedades en exceso a las especificadas, el material contiene áreas en las que las secciones de material filamentario en contacto mútuo se fundirá, formando una estructura pegada difícil de separar en los filamentos originales individuales durante las operaciones posteriores de la elaboración. Estos fenómenos son dignos de objeción cuando se elabora una pluralidad de filamentos sensiblemente paralelos según se suele hacer en la práctica a nivel industrial.
- 5.
- 10.

- Se puede usar cualquier procedimiento apropiado en la preparación de material filamentario gelificado de poliacrilonitrilo. Un procedimiento de preferencia implica el disolver un polímero de acrilonitrilo, o sea, un homopolímero o copolímero de acrilonitrilo en una solución acuosa concentrada de un tiocianato de metal alcalino (v.g., tiocianato sódico, tiocianato potásico, tiocianato de litio, etc.) para formar una solución de hilatura. La concentración del tiocianato de metal alcalino en el agua, en todos los casos, debe ser lo suficientemente alta para que la solución resultante disuelva el polímero de acrilonitrilo. En la mayoría de los casos la concentración de tiocianato se halla sensiblemente por encima del 40% (v.g., del 45-50% al 55-60%) del peso total de la solución de tiocianato disuelto en agua, siendo el límite superior una solución saturada de tiocianato en agua.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



U.S. PAT. OFF.

- Para formar los filamentos de poliacrilonitrilo gelificado, se pasa una solución de tiocianato de metal alcalino de un polímero de acrilonitrilo del tipo descrito, después de su filtración y desaireación, bajo presión por una cabeza de extrusión y de ahí por las aberturas u orificios de una placa para hilar a un baño de coagulante líquido que comprende una solución acuosa que contiene de aproximadamente un 3% (preferiblemente un 5% por lo menos) a aproximadamente un 20% en peso, de un tiocianato de metal alcalino. Desde un punto de vista práctico y para simplificar el problema de recuperación, es preferible que el tiocianato empleado en el líquido coagulante sea del mismo tipo que el empleado para la solución acuosa concentrada en la que se disuelve el producto de la polimerización del acrilonitrilo.
- 5.
  - 10.
  - 15.

- Mientras la solución es forzada por la presión a que pase por las aberturas de la placa para hilar, se coagula o se precipita en forma de filamentos gelificados al penetrar en el baño coagulante. (En la forma preferida de realización del invento, el baño coagulante se mantiene a una temperatura no superior a +10°C por cualquier medio apropiado y, en algunos casos, supone una ventaja mantenerlo a 0°C o a una temperatura aún inferior, v.g., de -9°C a -0,5°C). Utilizando dicho baño coagulante, la coagulación tiene lugar de un modo algo más gradual que cuando se emplea sólo agua como líquido para la coagulación, siendo iguales el resto de las condiciones, reduciéndose así al mínimo o eliminándose la formación de una capa densa en la
- 20.
  - 25.
  - 30.

325752



superficie de los filamentos individuales al secarse posteriormente, que supondría una desventaja desde el punto de vista de facilidad de secado, docilidad a la recepción de tintes, etc..

5. Si se desea, se puede incorporar también un alcohol miscible en agua en el baño coagulante junto con el tiocianato de metal alcalino según se describe con mayor detalle, por ejemplo, en las Patentes Británicas N<sup>o</sup> 732.135 y N<sup>o</sup> 738.759. Dichos alcoholes comprenden los alcoholes metílico, etílico, propílico, isopropílico, n-butílico, sec.-butílico y terc.-butílico, que constituyen las clases preferidas debido a sus puntos de ebullición relativamente bajos; aunque también se pueden usar los alcoholes monohídricos más altos así
10. como los diversos alcoholes polihídricos (v.g., dihídrico, trihídrico, etc.), éstos son menos deseables desde el punto de vista económico y de operación o explotación. El alcohol, si se emplea, constituye generalmente al menos el 4%, v.g., del 5% al 15%, del peso del baño.
- 15.
- 20.

- Además de la modificación de incorporar un alcohol al baño coagulante, o en lugar de dicha modificación, se puede añadir también un alcohol a la solución de hilatura según se describe con mayor detalle en la Patente Británica N<sup>o</sup> 714.530, por ejemplo.
- 25.

- Cuando el alcohol es un componente de la solución de hilatura, o del baño coagulante, o de ambos a la vez, la temperatura del baño puede oscilar, por ejemplo, entre -15°C y +15°C, según se indica en la mencionada Patente N<sup>o</sup> 2.558.730, o a temperaturas más
- 30.

325752



elevadas de hasta 40°C, por ejemplo. El material gelificado filamentario de poliacrilonitrilo que se obtiene en estas condiciones es un producto hidrogel-alcogel, o sea, que contiene agua y alcohol en la estructura gelificada además del tiocianato de metal alcalino y el poliacrilonitrilo.

Después de salir del baño coagulante, el material filamentario extruído puede someterse a un estiraje en disolvente frío, seguido de un lavado y después de estiraje en caliente. Si se omite el estiraje inicial, se tratan de una forma apropiada los filamentos gelificados para eliminar el tiocianato inmediatamente después de salir del baño coagulante. Dicho tratamiento puede adoptar diversas formas, v.g., lavado en una serie de cubetas o mientras pasa por una serie de rodillos superiores e inferiores de serpentina, de los que los inferiores se hallan sumergidos, o parcialmente sumergidos, en una serie de cubetas o pilas de lavado. Si se emplea la técnica de lavado en serpentina, los rodillos sobre los que pasan los filamentos durante la operación de lavado pueden funcionar todos a la misma velocidad periférica, o bién algunos de ellos o cada uno a una velocidad periférica ligeramente menor que el que le precede inmediatamente en la serie. El lavado puede realizarse con agua sola a temperatura normal (v.g., 15°-30°C) o a una temperatura más elevada (v.g., 35°-50°C) o aún a una temperatura más reducida (v.g., 1°C a 15°C); o, si se desea, se pueden usar mezclas de agua y un alcohol (v.g., etanol), u otros disolventes. Si se desea, se pueden usar una serie de recipientes.

325752



1960

tes o cubetas de lavado en contracorriente o cualquier otro dispositivo apropiado para este tipo de lavados.

- Después de lavado, el material filamentario gelificado de poliacrilonitrilo se estira al calor, v.g., entre rodillos (o series de rodillos), el último de los cuales funciona a una velocidad periférica más alta que el primero. Este estiraje se efectúa mientras el material gelificado se halla en contacto con humedad y a una temperatura comprendida entre 70°C y 110°C, preferiblemente mientras se halla en contacto con agua a una temperatura de unos 70°C a unos 100°C. Cuando se van a emplear temperaturas superiores a 100°C, el medio puede ser vapor o agua caliente a presión sobreatmosférica. Se obtienen buenos resultados cuando el medio flúido acuoso en el que se estira el material filamentario gelificado es agua a una temperatura de 90 a 100°C aproximadamente. El grado de estiramiento puede variar dentro de unos límites bastante amplios pero, en general, será de tres a quince veces la longitud del material antes de someterse a estiraje. Si se han sometido a un estiraje frío en disolvente los filamentos gelificados recién extruídos (v.g. según se describe con amplio detalle en la solicitud co-pendiente de P.W. Cummings, Jr., de N° de Serie 554.155, presentada el 20 de diciembre de 1955), entonces el material filamentario lavado (o material filamentario que se haya tratado de otro modo para eliminar el tiocianato) se estira, generalmente, entre una o una y media a diez veces la longitud que tenía después de dicho tratamiento previo al
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



estiraje, relacionándose el segundo estiraje con el primero de modo que al final del segundo se haya estirado el material en total de tres a quince veces la longitud que tenía antes del primer estiraje.

5. Después de estirarse al calor, se puede aclarar el material filamentario, si se desea, con agua por ejemplo. Dicha operación de aclarado es, no obstante, discrecional y puede omitirse.

10. Después de la operación de aclarado (si es que se aplica al material gelificado) se secan los filamentos en las condiciones de temperatura y humedad expuestas en la presente memoria y en las reivindicaciones adjuntas, para abatir o aplastar la estructura de la fibra y mejorar sus propiedades de utilidad.

15. A título de ejemplo, pero no como limitación del invento, se menciona que una forma de aparato apropiada para realizar esta operación sería la de un secador de correa o de banda articulada o telera. Con ese tipo de secador, el material filamentario lavado y estirado

20. (v.g. en forma de haz de filamentos), preferiblemente con un contenido de agua en exceso al valor crítico, se alimenta en el secador de banda articulada o telera a través de un plegador o fruncidor que tiende el haz por igual y en estado de relajación sobre la banda del secador para formar una capa uniforme. La banda se mueve y lleva consigo la capa del haz de filamentos a través de una zona caliente humidificada o cámara que puede hallarse dividida para mayores ventajas en una pluralidad de secciones, v.g., tres. Si se divide en tres

25. secciones, las primeras dos secciones pueden destinarse

30.



a zonas de "acondicionamiento de secado", en las que el material filamentario continuo o haz de filamentos se somete a la acción de un chorro de aire caliente húmedo. Cada una de estas secciones se halla dotada normalmente de su propio juego de ventiladores impelentes de aire caliente, serpentines calentadores de aire al vapor y toberas humidificadoras de vapor. La tercera o última sección puede destinarse a cámara o compartimiento en calma en el que la capa de filamentos no se ve sometida a la acción directa de un chorro de aire húmedo.

Este método de secado, empleando un secador de banda o telera, se representa de una forma esquemática y con fines de ilustración sólo en la Figura 2 de los planos adjuntos.

El material filamentario que sale del extremo final del secador tiene una estructura abatida sensiblemente uniforme y unas propiedades como las descritas anteriormente y, después de salir del secador, puede someterse a posteriores operaciones de elaboración. Por ejemplo; el material seco (de estructura abatida) puede tratarse de forma que de una fibra rizada y seguirse elaborando para obtener un producto que se vende como hilo, o, después de la operación de rizado puede cortarse y someterse a las operaciones necesarias para obtener fibra cortada que se embala y se vende como tal.

El comportamiento óptimo de un secador del tipo descrito depende de determinadas circunstancias como son la temperatura y humedad del aire existente en cada sección de secado y el tiempo de permanencia en



las mismas. Este tiempo de permanencia puede definirse como el número de minutos que necesita cualquier parte del material filamentario o haz de filamentos para que pase totalmente a través de las primeras tres seccio-

5. nes en las que existen las condiciones necesarias citadas de calor y humedad. Comúnmente, el tiempo de permanencia puede ser de 10 a 60 minutos, más particularmente de 15 a 45 minutos.

10. Al objeto de que los expertos en la materia puedan comprender mejor como puede llevarse a la práctica el presente invento, se exponen a continuación algunos ejemplos a título de ilustración pero no como limitación del mismo. Todas las partes y porcentajes se dan en peso.

15.

EJEMPLO 1

Se prepara un terpolímero partiendo de una mezcla monomérica compuesta de un 7,5% de acetato de vinilo, 7,5% de 2-metil-5-vinilpiridina y un 85% de acrilonitrilo por polimerización en un medio acuoso con un catalizador de reducción-oxidación compuesto de ácido clórico y un ácido sulfuroso, empleando procedimientos conocidos, v.g., como los descritos en la Patente Norteamericana de Cresswell N° 2.751.374, del 19 de junio de 1956. La composición del terpolímero resultante, calculada sobre una base no salina (o sea, en forma libre), es de aproximadamente: un 88% de acrilonitrilo, 6,4% de 2-metil-5-vinilpiridina y 5,6% de acetato de vinilo. Este polímero se lava y después se disuelve en un 47% de tiocianato sódico acuoso para conseguir una solución que contenga aproximadamente

20.

25.

30.

325752



- un 10,1% del peso del polímero. Después de su desaireación y filtración, se precalienta la solución del polímero y se extruye por una placa de hilar con 2330 orificios de 90 micras de diámetro para que
5. caiga en un baño coagulante de una solución al 10% de tiocianato sódico acuoso a -2°C. La hilatura se lleva a cabo a 80 metros por minuto (velocidad final). El haz de filamentos gelificado se somete a un estiraje de disolvente frío de un 300%, se lava y se vuelve a
10. estirar un 399% en agua a 100°C. Unas muestras de este haz de filamentos se secan en bandeja durante media hora en condiciones variables de temperatura y humedad, según se describe a continuación junto con los resultados obtenidos. El período de secado de media hora es
15. suficiente para hacer que se desprenda prácticamente todo el agua del haz gelificado y se desplome su estructura.

TABLA I

20.	<u>Temperatura de bulbo seco</u>	<u>Temperatura de bulbo húmedo</u>	<u>Porcentaje aproximado de humedad relativa</u>
	127	{ 71	12
		{ 63	6
		{ 54	4
	118	{ 102	60
		{ 93	44
		{ 85	30
		{ 79	26
		{ 71	16
		{ 63	11
		{ 54	5

325752



	( 85	40
	( 77	22
110	( 68	21
	( 60	15
	( 52	7
	( 85	53
	( 77	37
102	( 68	25
	( 60	17
	( 52	10
	( 60	24
93	( 52	13

Los filamentos producidos por calentamiento en las condiciones indicadas de temperatura y humedad son, en general lustrosos y de color ligeramente amarillo, peludo al tacto y sensiblemente uniformes en su totalidad. En marcado contraste, aquellos sometidos a las condiciones de temperatura materialmente indicadas a la izquierda de la línea A-A, anteriormente mencionada, del gráfico adjunto (Figura 1), son desuniformes en general y tienen lunares o zonas de un color blanco turbio; mientras que los que se han secado en las condiciones indicadas materialmente a la derecha de la línea D-D del gráfico son pajizos, tiesos al tacto y de color más amarillento.

- 5.
- 10.
15. Se ha averiguado que una apariencia lustrosa y la ausencia de puntos blancos turbios son una señal de haberse conseguido un material fibroso de poliacrilonitrilo de estructura bien abatida; o sea, un material que no resulta prácticamente poroso. Cuando se examina al microscopio por su corte transversal, dicho material
20. presenta un cuadro brillante y uniforme en contraste con los filamentos porosos de estructura esponjosa que muestran secciones transversales no uniformes y una estruc-



tura definida de capa exterior y núcleo de características distintas. Si los filamentos no resultan uniformes y su estructura no se ha abatido o aplastado adecuadamente, se verán afectadas las propiedades del producto (especialmente en lo que a uniformidad de absorción de tinte se refiere). De igual modo, si se han secado los filamentos en condiciones de temperatura que produzcan filamentos pajizos, de tacto áspero y tieso, se ve perjudicada la facultad de reacción del material ante otros procesos de elaboración posteriores porque los filamentos fundidos o aglutinados no se separan en fibras individuales, aunque su capacidad de reaccionar ante el tinte no se vea afectada.

Las muestras de filamentos secos, es decir, los filamentos con estructura abatida producidos según se describe en la Tabla se tiñen con un colorante ácido, específicamente Calcofast Alizarine Blue SAPG (Índice de Color N° 1054), y con un colorante ácido pre-metalizado, específicamente Calcofast Wool Blue 2G (Prototipo de Índice de Color N° 144). Con el primero, el tejido se efectúa sumergiendo las muestras secas en un baño de tinte acuoso que contiene un 2% del mencionado producto Calcofast Alizarine Blue SAPG, un 2% de ácido sulfúrico de 66° Bé. y un 10% de sal de Glauber; y con el último, en un baño de tinte acuoso que contiene un 2% del mencionado producto Calcofast Wool Blue 2G, un 6% de ácido sulfúrico de 66° Bé. y un 5% de sal de Glauber. Todos los porcentajes están basados en el peso de las muestras. La proporción del volumen del baño con respecto a la de las muestras es aproximadamente de 50:1.

325752



Las muestras se tiñen por ebullición en el citado baño de tinte durante 1 hora, después de lo cual se aclaran, se secan y se inspeccionan.

- No se notan diferencias apreciables en cuanto a resistencia o tonalidad en los teñidos individuales. No se pone de evidencia una pérdida de capacidad de teñido en las muestras sometidas a una exposición al calor húmedo o seco. La uniformidad del teñido es satisfactoria desde el punto de vista comercial en todos los teñidos y se pueden catalogar con propiedad como "buenos" en la mayoría de los casos y como "regulares-buenos" en los casos restantes.
- 5.
- 10.

- En lugar del copolímero filamental de acrilonitrilo, acetato de vinilo y 2-metil-5-vinilpiridina empleado en el Ejemplo 1 se puede usar, para elaborar los filamentos, acrilonitrilo homopolimérico o uno de los copolímeros de acrilonitrilo siguientes:
- 15.
- 95% acrilonitrilo y 5% 2-vinilpiridina
- 92% acrilonitrilo y 8% 2-metil-5-vinilpiridina
- 20.
- 95% acrilonitrilo y 5% 2-vinil-etilpiridina
- 85% acrilonitrilo, 7,5% metil acrilato y 7,5% 2-vinilpiridina
- 84% acrilonitrilo, 8% acrilamida y 8% 2-metil-5-vinilpiridina
- 90% acrilonitrilo, 5% hidroxietil metacrilato y 5% 2-metil-5-vinilpiridina
- 25.
- 86% acrilonitrilo, 7% alcohol alílico y 7% 2-vinil-5-etilpiridina
- (o 7% 2-metil-5-vinilpiridina).

Dicho poliacrilonitrilo se elabora según se describe en el Ejemplo 1 con resultados similares.

30. EJEMPLO 2

21 ABR.



325752

Se prepara un terpolímero partiendo de

- una mezcla monomérica de un 8% de acetato de vinilo, 8% de 2-metil-5-vinilpiridina y un 84% de acrilonitrilo de la misma forma que la descrita en el Ejemplo 1.
5. Este polímero se trata y disuelve según se describe en el Ejemplo 1, y la solución polimérica desaireada, filtrada y precalentada se extruye por tres placas para hilar con 6372 orificios de 65 micras de diámetro cada placa, para dejarlo caer en un baño coagulante con una solución al 10% de tiocianato sódico acuoso a  $-2^{\circ}\text{C}$ . La hilatura se realiza a 90 metros por minuto (velocidad final).
- 10.

- El haz de filamentos gelificados se somete a un estiraje en frío del 107%, se lava, se aclara
15. en una solución amoniacal acuosa con un pH de 9, y se estira un 655% en agua a  $96^{\circ}\text{C}$ . Unas muestras de este haz se secan en un tubo de extremos abiertos, pasando sobre dichas muestras aire precalentado y prehumidificado. Se sacan las muestras del tubo
20. cuando deja de notarse pérdida de peso y se ha desprendido prácticamente toda el agua. Se examinan los cortes transversales de todo el haz al microscopio para hallar evidencia de su estructura abatida y se calcula el grado de aplastamiento o abatimiento de la
25. estructura de las fibras como la fracción de filamentos individuales que se han abatido.

325752



TABLA II

5.	Temperatura de bulbo seco	Porcentaje de humedad relativa	Temperatura de bulbo húmedo	Grado de aplastamiento (como fracción de todas las fibras)
	60	5	27	0
	80	2	32	1
	100	1	34	2
	100	9'2	49	96
	100	10	50	98
	100	17'4	60	99
	100	29'4	70	100
	100	46'3	80	100 (fusión incipiente)
	120	0	34	10
	120	1'1	39	30
	120	4'8	52	98
	120	13'5	68	100
	120	15'8	72	100
	120	18'2	75	100 (fusión incipiente)

25. Los datos de temperatura y humedad relativa expuestos en la Tabla 2, y en la Tabla 1 del Ejemplo 1, proporcionan la base seguida para trazar el gráfico ilustrado en la Figura 1 de los planos adjuntos.

30. El área comprendida entre las líneas A-A (humedad relativa mínima, correspondiente a una temperatura de bulbo húmedo de 50°C) y la línea sólida

325752 21 ABR. 1966



D-D (humedad relativa máxima, correspondiente a temperatura de bulbo húmedo de 80°C) constituye los límites dentro de los cuales se produce un material no fundido de estructura satisfactoriamente abatida.

5. En particular, el área delimitada por las líneas B-B y C-C (humedades relativas correspondientes a temperaturas de bulbo húmedo constantes de 70°C y 75°C respectivamente), pudo verse que producía un material 100% prácticamente abatido y de tacto lo suficientemente no pajizo para que constituya un producto satisfactorio para posteriores tratamientos textiles, teñido y operaciones de acabado.
- 10.

EJEMPLO 3

15. Se produce un poliacrilonitrilo filamenario partiendo de un copolímero con un 95% de acrilonitrilo y un 5% de metil acrilato prácticamente de la misma manera que la descrita en el Ejemplo 1 a excepción de que la hilatura se realiza a razón de 100 metros por minuto (velocidad final). Se trata una muestra del haz de filamentos gelificados al calor durante 1/2 hora para abatir su estructura a una temperatura de bulbo seco de 101,6°C/temperatura de bulbo seco de 71°C, que corresponde a una humedad relativa de aproximadamente el 29%. El producto resultante tiene una
20. apariencia lustrosa y no contiene ningún punto blanco turbio, indicando que la estructura se ha abatido de una forma sensiblemente uniforme y que el material es prácticamente carente de poros en su totalidad. Esta afirmación se sostiene por el hecho de que cuando se
25. tifican las muestras del material tratado al calor con
- 30.



un tinte básico, de una forma colectiva y comparativa, y con un tinte dispersado según la práctica normal, se obtienen una buena uniformidad de teñido y una exhaustación relativamente alta (70%) del baño de tinte durante el teñido.

5.

En marcado contraste, cuando se seca al aire una muestra del haz de filamentos gelificados, el producto seco contiene muchas manchas blancas turbias; también aparecen algunas manchas blancas turbias cuando las muestras se calientan durante 1/2 hora en las condiciones siguientes:

10.

<u>Temperatura en °C</u>	<u>Porcentaje aproximado de humedad relativa</u>
--------------------------	--

15.

93,3 seco/43,2 húmedo .....	7
115,5 seco/48,8 húmedo .....	4

Las estructuras de los productos secos se abaten de una forma incompleta y tienen un grado sensible de porosidad según pone de evidencia la apariencia de cada uno de ellos, antes mencionada, como asimismo por la falta de uniformidad en los teñidos realizados según se ha descrito.

20.

Se obtienen resultados similares con material filamentario elaborado de una forma semejante tratados al calor compuesto de uno de los copolímeros de acrilonitrilo siguientes:

25.

Composición del copolímero:

95% acrilonitrilo y 5% de acetato de vinilo

90% acrilonitrilo y 10% de metil acrilato

95% acrilonitrilo y 5% acrilamida

30.

92% acrilonitrilo y 8% dimetilaminoetil metacrilato



90% acrilonitrilo, 5% de acetato de vinilo y 5% de metil acrilato

90% acrilonitrilo, 5% metacrilonitrilo y 5% acetato de vinilo

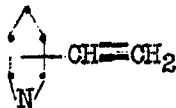
5. Los polímeros de acrilonitrilo para la elaboración de filamentos, para posterior tratamiento al calor de acuerdo con los principios del presente invento, son aquellos que contienen, en peso, una mayor proporción (más del 50%) de acrilonitrilo y una proporción menor (menos del 50%) de una vinilpiridina combinada en la molécula del polímero y, en especial, aquellos que contienen, en peso, al menos un 80% de acrilonitrilo y un 2% por lo menos de vinilpiridina (preferiblemente una vinilpiridina metílica incluyendo la 2-metil-5-vinilpiridina).
10. Una subclase de preferencia dentro de tan amplia gama es la que está compuesta de copolímeros formadores de filamentos del 80% al 96%, en peso, de acrilonitrilo, del 2% al 10% de vinilpiridina (y que incluya, preferiblemente, 2-metil-5-vinilpiridina) y del 2% al 10% de un tercer material insaturado monoeténicamente, v.g., ésteres de vinilo incluyendo el formato, acetato, propionato; los diversos ésteres acrílicos incluyendo los acrilatos alquílicos bajos y metacrilatos tales como los acrilatos y metacrilatos metílicos, etílicos y propílicos; las diversas acrilamidas incluyendo la acrilamida en sí y la metacrilamida; los diversos ácidos acrílicos incluyendo el ácido acrílico en sí y el ácido metacrílico; metacrilonitrilo y otros acrilonitrilos substituídos copolimerizables; alcoholes no saturados incluyendo el alcohol
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

325752

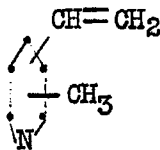


- alílico; hidrocarburos aromáticos vinil-substituidos, v.g., estireno y los diversos metilestirenos substituidos en el anillo; isopropenil tolueno; y otros, incluyendo los que a título de ejemplo se exponen, por ejemplo, en la Patente Norteamericana de Cresswell N° 2.558.730, del 3 de julio de 1951, (Columna 3, líneas 31-55), y en la Patente Norteamericana de Price N° 2.736.722 del 28 de febrero de 1956 (columna 4, línea 66 hasta la línea 27 de la columna 5). El "tercer material diferente no saturado monoetilénicamente" mencionado comprende dentro de su significado y alcance una pluralidad de los materiales citados.

- Las vinilpiridinas que se pueden emplear en la preparación de copolímeros con acrilonitrilo y usarse según se ha descrito, son vinilpiridinas representadas por la fórmula:



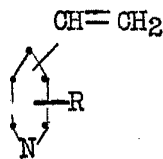
y que incluyen 2-vinilpiridina, 3-vinilpiridina y 4-vinilpiridina; las vinilpiridinas metílicas representadas por la fórmula



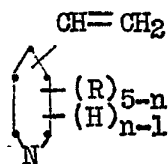
20. y que incluyen 2-metil-3-vinilpiridina, 3-vinil-4-metilpiridina, 3-vinil-5-metilpiridina, 2-vinil-3-metilpiridina, 2-vinil-4-metilpiridina, 2-vinil-5-metilpiridina, 2-vinil-6-metilpiridina, 2-metil-4-vinilpiridina, y 3-metil-4-vinilpiridina. Las vinilpiridinas



comprendidas por la Fórmula II son un subgrupo de preferencia dentro de una amplia gama o clase de vinilpiridinas que se emplean con gran ventaja en la preparación de copolímeros los cuales, en forma filamentera, se usan para poner en práctica este invento y que pueden representarse mediante la fórmula:



en la que R representa un radical alquil bajo, más en particular un radical, metil, etil, propil (incluyendo el n-propil e isopropil) o butil (incluyendo el n-butil, isobutil, sec.-butil y terc.-butil). Otros ejemplos comprenden: 2-vinil-4,6-dimetilpiridina, las 2- y 4-vinilquinolinas, 2-vinil-4,6-dietilpiridina y otros comprendidos dentro de la fórmula



en la que R representa un radical alquil bajo, del que se han expuesto algunos ejemplos anteriormente, y n representa un número entero del 1 al 5, inclusive.

Se puede substituir en los copolímeros mencionados en el Ejemplo 1 una cantidad equivalente de cualquiera de las vinilpiridinas, de las que se acaban de poner numerosos ejemplos, por la vinilpiridina nombrada en el copolímero individual y después preparar soluciones para hilatura de las que se produce poliacrilonitrilo filamentario y se trata al calor de acuerdo

325752

21 ABR 1966



con el invento presente.

5. Cuando la capacidad de absorción del tinte del producto, especialmente en lo concerniente a tintes ácidos, es un asunto de importancia y consideración secundarias, se puede omitir la vinilpiridina de las formulaciones descritas para la elaboración del copolímero.

10. De ordinario, el peso molecular (peso molecular medio) del homopolímero de acrilonitrilo o copolímero de acrilonitrilo se halla comprendido entre 30.000 y 200.000 aproximadamente, particularmente entre 40.000 y 100.000 y aún más en particular de aproximadamente 60.000 a aproximadamente 80.000, calculado por la medida de la viscosidad de dicho copolímero en dimetil formamida empleando la ecuación de Staudinger (referencia: Patente Norteamericana de Hertz N° 2.404.713 del 23 de julio de 15. 1946). Los polímeros de acrilonitrilo que producen una solución con una viscosidad específica a 40°C entre 2 a 10 cuando se disuelve 1 gramo del polímero en 100 ml de tiocianato sódico acuoso al 60%, tienen un peso molecular 20. medio que permite el empleo del polímero como material para la formación de filamentos y dichos polímeros pueden, por consiguiente, usarse para preparar soluciones de hilatura de las que se obtienen los filamentos gelificados que se someten a tratamiento de acuerdo con los principios del presente invento. 25.

30. Las soluciones para hilatura empleadas son, preferiblemente, aquellas producidas por la disolución de un polímero en un disolvente que comprende una solución acuosa concentrada de una sal soluble en agua que produce iones áltamente hidratados en una solución acuosa. En

325752 21 ABR



- algunos casos pueden usarse las soluciones acuosas casi saturadas de dichas sales. Se dan como ejemplos más específicos de las referidas sales inorgánicas solubles en agua: el cloruro de cinc, cloruro de calcio, bromuro de litio, bromuro de cadmio, ioduro de cadmio, tiocianato de sodio, tiocianato de cinc, perclorato de aluminio, perclorato de calcio, nitrato de calcio, nitrato de cinc, etc. Según se ha indicado anteriormente, la sal de preferencia es un tiocianato de metal alcalino, específicamente tiocianato sódico. Otros ejemplos de disolventes apropiados son las soluciones acuosas concentradas de tiocianato de guanidina y los tiocianatos de guanidina substituída por un di-(alquil bajo) simétricos y asimétricos.
5. Los filamentos hilados con soluciones de disolvente orgánico de un polímero de acrilonitrilo y que se hilan en húmedo cayendo en un baño coagulante que comprende agua, para formar el material filamental gelificado, son susceptibles de someterse al tratamiento de este invento. Para preparar dichas soluciones para hilatura el disolvente orgánico puede ser una dimetil formamida o cualquier otro disolvente orgánico descrito en las Patentes Norteamericanas mencionadas en la última frase del segundo párrafo de esta memoria y, en especial, aquellas que sean solubles o miscibles en agua.
10. Los filamentos hilados con soluciones de disolvente orgánico de un polímero de acrilonitrilo y que se hilan en húmedo cayendo en un baño coagulante que comprende agua, para formar el material filamental gelificado, son susceptibles de someterse al tratamiento de este invento. Para preparar dichas soluciones para hilatura el disolvente orgánico puede ser una dimetil formamida o cualquier otro disolvente orgánico descrito en las Patentes Norteamericanas mencionadas en la última frase del segundo párrafo de esta memoria y, en especial, aquellas que sean solubles o miscibles en agua.
15. La concentración de polímero de acrilonitrilo en el disolvente elegido deberá ser la necesaria para que se obtenga un compuesto con una viscosidad elaborable. Esta concentración dependerá, por ejemplo, del disolvente
- 20.
- 25.
- 30.



- particular y del aparato de extrusión empleados, del diámetro del filamento o tamaño de otros artículos moldeados y del peso molecular medio del polímero. La concentración puede oscilar, por ejemplo, del 6 o 7% hasta el 16 o 18% o más del peso de la solución. La viscosidad de la solución, determinada midiendo el tiempo en segundos que tarda en caer una bola metálica Monel de 3,18 mm de diámetro a través de 20 cm de la solución a 61°C puede ser, por ejemplo, de 20 a 200 segundos.
5. Normalmente las mejores soluciones desde el punto de vista de coagulación y propiedades óptimas del gel precipitado son aquellas que contienen la concentración más alta del polímero de acrilonitrilo correspondiente a las características de solubilidad y viscosidad. No obstante, la concentración puede exigir que se tengan en consideración otros factores influyentes, v.g., velocidad óptima de hilatura de la instalación particular para la elaboración.
- 10.
- 15.

- El material gelificado de poliacrilonitrilo puede acondicionarse, o sea, tratarse al calor en condiciones reguladas y correlacionadas de temperatura y humedad según se ha descrito anteriormente mediante técnicas de elaboración en tandas, semicontinua o continua.
- 20.

- Nuestro invento proporciona un procedimiento económico y eficaz para elaborar un producto sensiblemente uniforme partiendo de un material filamentario de poliacrilonitrilo, cuya estructura ha sido abatida de una forma sensible y uniforme para poder obtener tejidos uniformes del tono correcto. El invento evita que se pudieran obtener materiales filamentosos gelificados cuyas fibras presentaran áreas opacas sin abatimiento de la
- 25.
- 30.



- estructura que produjeran teñidos de tonos desvaídos, es decir, no uniformes. Además, evita que se elaboren, con los citados materiales filamentosos, productos que tuvieran unas características y naturaleza de tacto tieso y pajizo que se forman por la fusión o adherencia de los filamentos, en cuyas condiciones se encontrarían dificultades en posteriores operaciones textiles.
- 5.

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. Y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España sobre: "Procedimiento para abatir la estructura de un material filamentario gelificado"; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.

- 1.-"Procedimiento para abatir la estructura de un material filamentario gelificado" compuesto de agua y un polímero de acrilonitrilo formador de fibras que contiene una proporción elevada en peso de acrilonitrilo combinado, caracterizado porque comprende el secar dicho material filamentario en una atmósfera propia para secado en condiciones correlacionadas de temperatura y humedad, cuya temperatura (bulbo seco) de la atmósfera citada se halla comprendida entre 93,3°C y 126,6°C, estando los porcentajes máximo y mínimo de la humedad relativa a una temperatura de bulbo seco particular comprendida entre el 11 y el 59%, conti-
- 20.
- 25.
- 30.

325752



nuándose el secado en las citadas condiciones de temperatura y humedad hasta que se ha desprendido prácticamente toda el agua de dicho material filamentario y su estructura se ha abatido.

5.                   2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material filamentario gelificado se encuentra en estado relajado durante la operación de secado en las condiciones definidas de temperatura y humedad.
10.                   3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero de acrilonitrilo formador de fibras contiene por lo menos un 80% en peso de acrilonitrilo combinado y el resto está compuesto de una sustancia diferente monoétílicamente insaturada
15.                   que pueda copolimerizarse con acrilonitrilo para producir el citado copolímero.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la sustancia diferente monoétílicamente insaturada copolimerizable con acrilonitrilo
20.                   para producir el copolímero formador de fibras comprende una vinilpiridina.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la vinilpiridina comprende 2-metil-5-vinilpiridina.
25.                   6.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la sustancia diferente monoétílicamente insaturada copolimerizable con acrilonitrilo para producir el copolímero comprende acetato de vinilo y una vinilpiridina.
30.                   7.- Procedimiento según la reivindicación

325752



6, caracterizado porque la substancia diferente monoetílicamente insaturada copolimerizable con acrilonitrilo para formar el copolímero comprende de un 2% a un 10% en peso de acetato de vinilo y de un 2% a un 10% en peso de 2-metil-5-vinilpiridina.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la humedad relativa de la atmósfera de secado está comprendida entre el 38 y el 47%.

9.- Procedimiento para abatir la estructura de un material filamentario gelificado; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria, e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 34 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

21 ABR. 1956

AMERICAN CYANAMID COMPANY

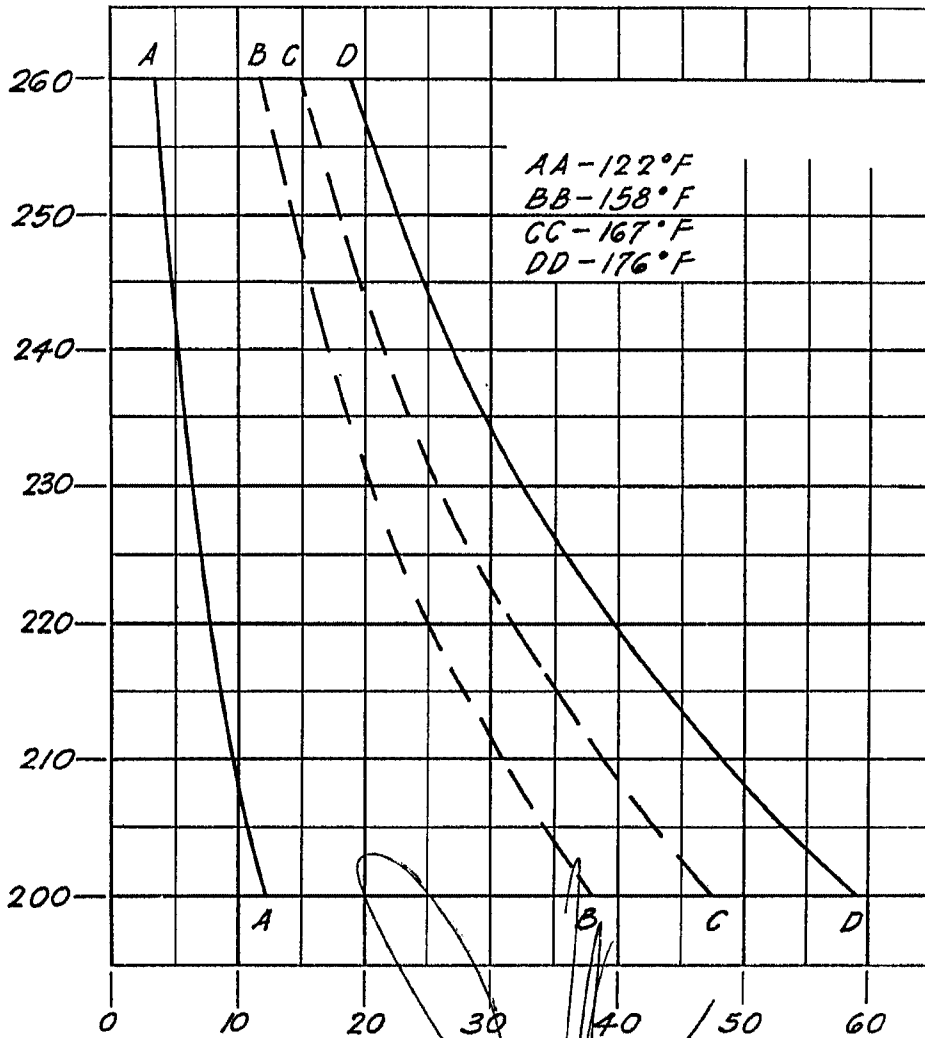
J. GOMEZ ACEBO Y MODET  
P. P. Firmado: F. Hernández Ruiz.

# 325752



*Fig. 1.*

## ESCALA VARIABLE



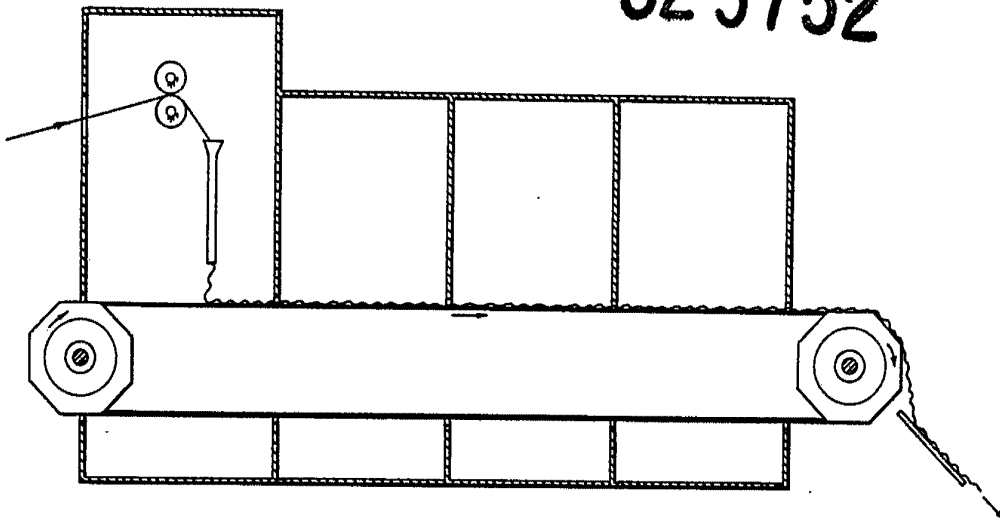
**21 ABR. 1966**

J. GÓMEZ ACEBO Y MODESTO  
Firmado: F. Hernández Ruiz



# ESCALA VARIABLE

## 32 5752



*Fig. 2.*

~~MAHNE 24 ABR 1906~~

J. GOMEZ ACEBO Y MODEJ  
p. p. Elencado F. Hernández Ruiz