

325 753³¹



PATENTE DE INTRODUCCION

Your Case No. 16.182.

325753

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para estabilizar el color
de disoluciones de poliacrilonitrilo."

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

=====

Este invento se refiere de una manera
general a la estabilización de soluciones polímeras y,
de una forma particular, a la estabilización de color
de soluciones que contienen un polímero de acrilonitrilo
5. lo con el que se pueden elaborar fibras. Aún más en

325753

- 2 -



particular, el invento se refiere a composiciones que comprenden una solución acuosa de un polímero de acrilonitrilo con el que se elaboran fibras y del 0,1% al 5%, del peso de dicho polímero sobre una base de peso neto en seco, de un bisulfito inorgánico soluble en agua, por ejemplo, un bisulfito de metal alcalino. El polímero de acrilonitrilo puede contener grupos básicos (por ejemplo, terciario aminos) ó hallarse libre de dichos grupos.

La descoloración de las soluciones de un polímero de acrilonitrilo que contenga grupos básicos, más en particular copolímeros de acrilonitrilo (copolímeros de acrilonitrilo termoplástico) que contengan dichos grupos, ha representado durante mucho tiempo un problema a resolver en el arte de producir materiales filamentosos y otros artículos moldeados o extruidos, por ejemplo, películas y láminas, partiendo de dichas soluciones. Esto sucede con las soluciones preparadas disolviendo el polímero de acrilonitrilo en diversos disolventes, incluyendo los disolventes que comprenden una solución acuosa concentrada de una sal soluble en agua que produce iones altamente hidratados en solución acuosa. Debido a esta falta de estabilidad del color en dichas soluciones poliméricas y la tendencia que tienen los cuerpos colorantes formados a penetrar en el producto formado por dichas soluciones, ha sido necesario utilizarlas, por ejemplo en la hilatura del material filamentario obtenido de dichas soluciones, dentro de un corto período de tiempo a partir de su preparación, por ejemplo en el espacio de un día aproximadamente. Las desventajas que supone un tiempo de almacenaje tan relativamente corto se harán evidentes



de inmediato a los expertos en la materia. Además cuanto más ligero sea el color del artículo acabado (por ejemplo, filamentos continuos y fibras cortadas y los tejidos y géneros de punto manufacturados con dichos materiales), el fabricante se hallará en mejor posición de competición en la venta de dicho artículo tanto desde el punto de vista de volumen de ventas como de precio.

- El presente invento se basa en el descubrimiento de que las soluciones de un polímero de acrilonitrilo para la elaboración de fibras del tipo descrito con brevedad en los párrafos anteriores y con mayor detalle en los siguientes, puede estabilizarse contra la descoloración por la incorporación en el mismo de una cantidad pequeña pero eficaz de bisulfito orgánico soluble en agua, más en particular una cantidad correspondiente a la comprendida entre un 0,1% a un 5% del peso del polímero de acrilonitrilo sobre una base de peso neto en seco. El bisulfito inorgánico soluble en agua puede introducirse en la solución como tal, ó en forma del meta-bisulfito ó del hidrato. Las proporciones de los porcentajes mencionados se dan sobre la base del bisulfito como tal. Se exponen como ejemplos ilustrativos de bisulfitos inorgánicos solubles en agua que se pueden emplear los bisulfitos de metal alcalino, por ejemplo, bisulfito de sodio, potasio, litio, cesio y rubidio, amonio, etc.. Pueden usarse los meta-bisulfitos correspondientes (forma anhidra del bisulfito) ó las formas hidratadas de los bisulfitos mencionados, así como los compuestos que engendren un bisulfito, por ejemplo, un compuesto de adición de bisulfito de sodio-glioxal, un bisulfito de sodio-formaldehído en compuesto
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

325753 - 4 -



de adición, un compuesto de adición de acetona (ú otra acetona)-bisulfito de sodio, etc.

- El homopolímero ó copolímero de acrilonitrilo puede disolverse en cualquier disolvente acuoso apropiado, pero es preferible usar un disolvente que comprenda una solución acuosa concentrada de una sal soluble en agua que produzca iones altamente hidratados en solución acuosa, por ejemplo, los cloruros, bromuros, ioduros, tiocianatos, percloratos y nitratos. (El uso de soluciones acuosas concentradas de dichas sales como disolventes para el poliacrilonitrilo y otros compuestos de polivinilo se describen con mayor detalle en la Memoria de la Patente Británica Nº 459.596. Se dan como ejemplos más específicos de dichas 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 potasio, tiocianato de calcio, tiocianato de cinc, perclorato de aluminio, perclorato de calcio, nitrato de calcio y nitrato de cinc. Otros ejemplos de disolventes apropiados son las soluciones acuosas concentradas de tiocianato de guanidina, los tiocianatos de guanidina substituídos con mono-(alquil bajo) y los tiocianatos de guanidina substituídos con di-(alquil bajo) simétricos y asimétricos. De preferencia, se emplea una sal soluble en agua que imparta un mínimo de color a la solución. La concentración de la mencionada sal soluble en agua ha de ser lo suficientemente alta en todos los casos para que la solución resultante disuelva el polímero de acrilonitrilo. En la mayoría de los casos la concentración de dicha sal soluble en agua se halla
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

325753

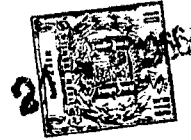
- 5 -



sensiblemente por encima del 40 % (por ejemplo, del 45 % - 50 % al 55 % - 60 %) del peso total de la solución de dicha sal disuelta en agua, siendo el límite superior una solución saturada de la sal en agua.

5. En lugar de disolver la sal soluble en agua, sólo en agua, se puede disolver en una mezcla de agua y un alcohol, v.g., un alcohol monohídrico alifático saturado y especialmente aquellos alcoholes monohídricos que contengan de 1 a 6 átomos de carbono, inclusive.
10. En dichas mezclas, la proporción del peso del agua con respecto al peso del líquido alifático en la mezcla del disolvente se halla preferiblemente incluida entre los límites de 2:1 a 1:4. Son ejemplos más específicos de líquidos apropiados que contienen un grupo hidroxilo alcohólico el alcohol metílico, alcohol etílico, etilenglicol monoetil éter, alcohol de diacetona y lactato etílico. Dichas mezclas pueden contener además acetonitrilo ó acetona, ó ambos compuestos, y/o otros compuestos orgánicos, v.g., lactato etílico. Para encontrar información adicional respecto a las mezclas de disolvente que comprenden agua y un compuesto orgánico consúltese, por ejemplo, las Patentes Británicas 714.530 y 718.997.
15. La concentración del polímero de acrilonitrilo en el disolvente acuoso depende, por ejemplo, del disolvente particular y del aparato de extrusión empleados en la elaboración de material filamentario ó otros artículos moldeados ó extruídos con dicha solución, del diámetro de la fibra ó del artículo a extruir y del peso molecular medio del polímero. La concentración puede variar, por ejemplo, del 5 % aproximadamente al 20 %
- 20.
- 25.
- 30.

325753 - 6 -



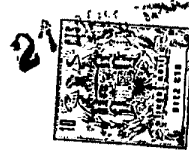
- del peso de la composición, ó sea, del peso de la cantidad total de polímero, disolvente del polímero y bisulfito inorgánico soluble en agua. En la mayoría de los casos la concentración del polímero en el disolvente se hallará comprendida dentro de los límites del
5. 6-7 % al 15-16 % aproximadamente en peso de la solución. La viscosidad de la solución, determinada midiendo el tiempo en segundos que tarda en caer una bola metálica de Monel de 3,18 mm de diámetro a través
10. de 20 cm de la solución a 61°C, puede ser, por ejemplo, de 10 a 200 segundos.

- El polímero de acrilonitrilo que se usa en la producción de composiciones del presente invento es un copolímero de acrilonitrilo con el que se pueden extruir fibras que contiene grupos básicos ó carece de ellos. Dichos polímeros de acrilonitrilo tienen un peso molecular medio que los hace apropiados para la producción de materiales filamentosos, por ejemplo dentro de los límites de 30.000 a 200.000 aproximadamente,
15. más en particular de 40.000 a 100.000 aproximadamente y aún mejor entre 60.000 a 80.000 sobre poco más ó menos. (El peso molecular medio puede determinarse, por ejemplo, partiendo de un valor de viscosidad de una solución de dimetilformamida del polímero de acrilonitrilo y de los cálculos mediante el uso de la ecuación de Staudinger: Memoria Británica Nº 594.999). Los polímeros de acrilonitrilo que producen una solución con una viscosidad específica a 40°C comprendida entre 2 y 10 cuando se disuelve 1 gramo del polímero en 100 ml. de
20. tiocianato sódico acuoso al 60 % tienen un peso molecu
- 25.
- 30.



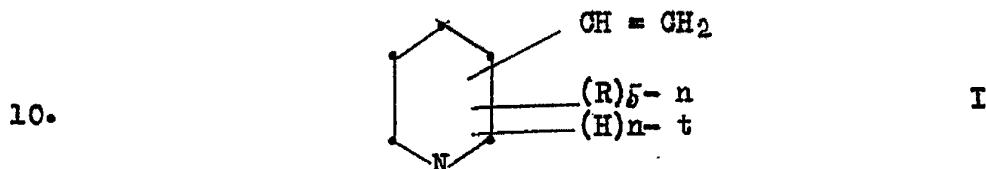
lar medio que permite emplearse el polímero como material para la formación de fibras. De aquí que dichos polímeros puedan usarse para formar las composiciones, específicamente las soluciones de hilatura, del presente invento.

- 5.
- En los copolímeros de acrilonitrilo que se usan para llevar a la práctica el presente invento, es preferible que el copolímero tenga una proporción preponderante (más del 50 %) en peso de acrilonitrilo combinado en la molécula del polímero y, mejor aún, al menos un 70 % en peso de acrilonitrilo combinado en la molécula del copolímero. En la mayoría de los casos el copolímero de acrilonitrilo que contiene grupos básicos tendrá por lo menos un 80 % en peso de acrilonitrilo combinado en la molécula del polímero. Entre dichos copolímeros del tipo que contiene grupos básicos pueden mencionarse aquellos que contienen, combinados en la molécula del polímero, al menos un 70 % (preferiblemente más del 80 %) en peso de acrilonitrilo y hasta un 30 % (preferiblemente hasta un 20 %) en peso de por lo menos un monómero diferente monoetílicamente insaturado que sea copolimerizable con el acrilonitrilo y que comprenda una amina terciaria heterocíclica substituída de vinilo denominada algunas veces como una amina heterocíclica terciaria substituída de vinilo), v.g., una vinilpiridina.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



te insaturada (denominada algunas veces como amina alifática terciaria monocéticamente insaturada), ó una pluralidad de dichas aminas.

5. Los ejemplos de vinilpiridinas que pueden usarse en la producción de los copolímeros mencionados que contienen grupos básicos son aquellos que se hallan representados por la fórmula general



15. en la que R representa un radical alquil inferior, más particularmente un radical metilo, etilo, propilo, (incluyendo n-propilo ó isopropilo) ó butilo (incluyendo n-butilo, isobutilo, sec.-butilo y tero-butilo) y n representa un número entero del 1 al 5 inclusive. Son ejemplos de vinilpiridinas comprendidas por la fórmula anterior la 2-vinilpiridina, 3-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 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, 3-metil-4-vinilpiridina, 2-vinil-4,6-dimetilpiridina y 2-vinil-4,6-dietilpiridina.

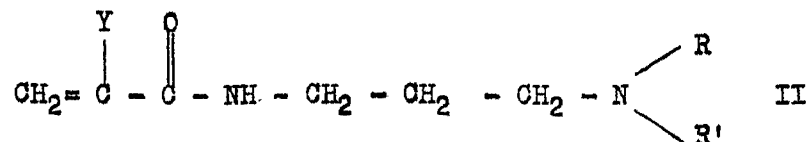
25. Otros ejemplos de aminas terciarias heterocíclicas substituídas con vinilo que pueden usarse en la preparación de los copolímeros de acrilonitrilo que contienen grupos básicos son las diversas vinilpiracinas isómeras, vinilquinolinas (incluyendo las 2- y 4-vinilquinolinas), viniloxazoles, vinilimidazoles y vinilbenzoxazoles.

30. Se dan como ejemplos ilustrativos de aminas ter



ciarias alifáticas monoéticamente insaturadas que pueden emplearse en la elaboración de copolímeros de acrilonitrilo que contienen grupos básicos para su uso en la práctica de los principios de este invento, aquellas representadas por la fórmula general:

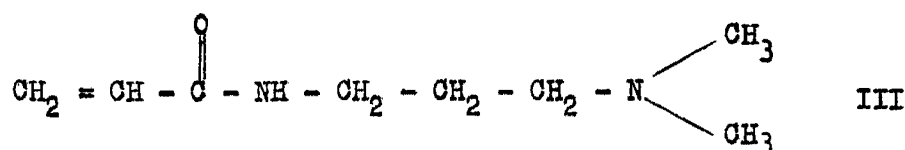
5.



10. en la que R y R' representan cada una un radical alquilo (que puede ser igual ó diferente), ó Y representa hidrógeno ó un radical alquilo.

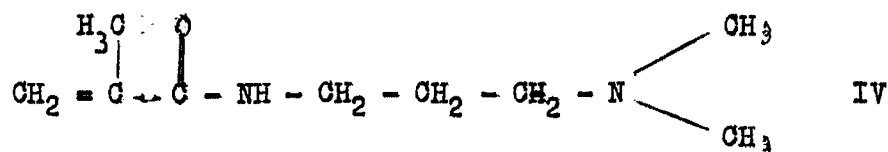
15. Son ejemplos ilustrativos de radicales alquilo representados por las letras anteriores R y R' (y también por Y cuando este substitutivo es un radical alquilo) los metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, terc.-butilo, las diversas amidas (por ejemplo, n-amil o isoamil) y los diversos hexilos. De preferencia, Y representa hidrógeno ó un radical metilo. Un ejemplo de un compuesto comprendido por la fórmula II es la metilaminopropilacrilamida que tiene la fórmula:

20.



25. Este compuesto puede denominarse N-(3-dimetilaminopropil)-acrilamida. Otro ejemplo de un compuesto comprendido por la fórmula II es la metilaminopropilmetacrilamida que tiene la fórmula:

30.



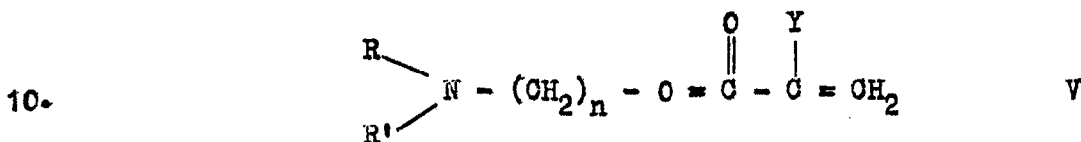
325753

- 10 -



Este compuesto puede denominarse N-(dimetilaminopropil)-metacrilamida.

5. Otros ejemplos ilustrativos de aminas terciarias alifáticas monocéticamente insaturadas que pueden emplearse en la producción de copolímeros de acrilonitrilo que contienen grupos básicos para llevar a la práctica este invento son aquellas representadas por la fórmula general:



15. en la que R, R' é Y tienen los mismos significados dados anteriormente con relación a la fórmula II y n representa un número entero entre 2 y 4 inclusive. De preferencia Y representa hidrógeno ó un radical de metilo y n representa 2.

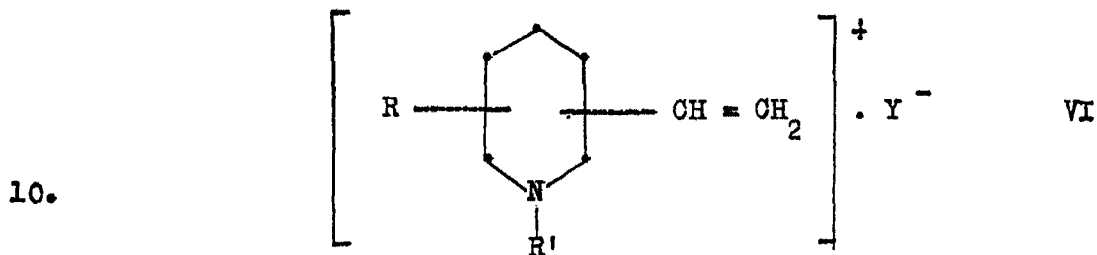
20. Son ejemplos ilustrativos de los compuestos comprendidos por la fórmula V los acrilatos y metacrilatos de dimetilaminoetilo; los acrilatos y metacrilatos de dietilaminoetilo; los acrilatos y metacrilatos de diisopropilaminoetilo; los acrilatos y metacrilatos de aminoisopropilo y aminobutilo substituidos en N; los acrilatos y metacrilatos de N-metil-N-etil-aminoetilo, -aminopropilo, -aminoisopropilo y -aminobutilo; y los acrilatos y metacrilatos correspondientes de N-metil-N-propil-, N-metil-N-isopropil-, N-etil-N-propil-, N-etil-N-isopropil y N-propil-N-isopropil-aminoalquilo.

30. Otros ejemplos de monómeros no saturados que contienen grupos básicos que pueden usarse en la prepara



ción del polímero de acrilonitrilo son los derivados del amonio cuaternario de las aminas etilénicamente insaturadas mencionadas anteriormente a título de ejemplo.

5. Dichos compuestos de amonio cuaternario comprenden, por ejemplo, los compuestos de piridinio cuaternario representados por la fórmula general:

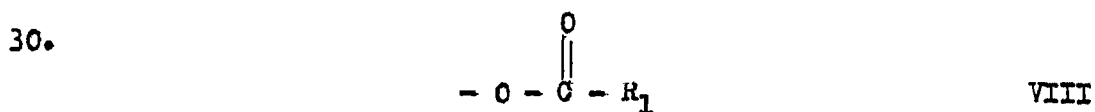


15. en la que R representa un miembro de la clase consistente en hidrógeno y radicales alquilo, R¹ representa un radical de la clase consistente en radicales alquilo, hidroxialquilo y aralquilo é Y⁻ representa un anión.

20. Los ejemplos ilustrativos de monómeros no básicos que pueden copolimerizarse con acrilonitrilo para formar copolímeros de acrilonitrilo carentes de grupos básicos para su uso en la preparación de los compuestos del presente invento son los compuestos monoetilicamente insaturados representados por la fórmula general,



25. en la que R representa un miembro de la clase consistente en hidrógeno, halógeno y radicales alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo y aralquilo y R¹ representa un radical de la clase consistente en radicales arilo y alcarilo y los radicales representados por las fórmulas:



325753

- 12 -



- en las que R_1 y R_2 representan cada una un radical elegido de la clase consistente en radicales alquilo, cicloalquilo y alcoxi, R_3 representa un radical elegido de la clase consistente en radicales alquilo, cicloalquilo, alcoxialquilo y arilo y R_4 tiene el mismo significado que R_1 y R_2 . Son ejemplos de los compuestos comprendidos por la Fórmula VII los ésteres de vinilo (por ejemplo, acetato de vinilo, propionato de vinilo y butirato de vinilo; metil-viniloetona, etil-viniloetona, metil-vinilo-eter, etil-vinilo-eter, diversos ésteres de ácido acrílico (por ejemplo, acrilato de metil, acrilato de etilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de tetrahidronaftilo, acrilato de decahidronaftilo, acrilato de metoxietilo y acrilato de etoxietilo), así como otros que es innecesario mencionar a los expertos en la materia de la Fórmula VII y las definiciones de R , R^1 , R_1 , R_2 , R_3 , y R_4 dados anteriormente. Otros ejemplos de monómeros no básicos que pueden copolimerizarse con acrilonitrilo para producir copolímeros de acrilonitrilo para llevar a la práctica el presente invento son el ácido acrílico, áci-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



do metacrílico, metaacrilonitrilo, acrilamida y metacrilamida.

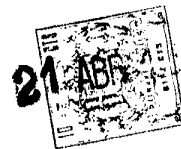
- Un subgrupo preferido de copolímeros de acrilonitrilo que se usan en la preparación de las composiciones de este invento son aquellos que contienen, además del acrilonitrilo y del monómero que tiene grupos básicos, al menos un monómero monoetílicamente insaturado diferente adicional que contiene un grupo $\text{CH}_2 = \text{C} <$ copolimerizable con acrilonitrilo y el monómero básico (por ejemplo, una vinilpiridina). En dichos copolímeros el acrilonitrilo predomina (según se mencionó anteriormente) y el monómero que contiene grupos básicos y el monómero diferente adicional mencionado, que constituye el resto, se hallan presente en una proporción en peso de 1:10 a 10:1. Una clase útil en particular dentro de este subgrupo preferido son los copolímeros de acrilonitrilo que contienen, combinados en la molécula del polímero, al menos un 80 % en peso de acrilonitrilo, de un 2 % a un 10% en peso de una vinilpiridina y de un 2% a un 10% en peso de por lo menos un monómero monoetílicamente insaturado diferente adicional de la clase descrita anteriormente con más detalle.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Son ejemplos ilustrativos de monómeros no básicos (ó sea, monómeros monoetílicamente insaturados diferentes a los que nos hemos referido anteriormente) que pueden copolimerizarse con acrilonitrilo y un monómero básico (ó sea, un monómero que contiene grupos básicos) para formar copolímeros de acrilonitrilo para su uso en la producción de los compuestos del presente invento, los compuestos monoetílicamente insaturados descritos ante-
- 25.
- 30.



riormente de la Fórmula general VII.

- Aún otros ejemplos de sustancias monoetífica-
mente insaturadas que pueden copolimerizarse (por separa-
do o una pluralidad de las mismas) con el acrilonitrilo
y el monómero básico para elaborar un copolímero terciario (ó componente múltiple más alto) que contiene grupos
básicos son otros compuestos vinílicos, incluyendo los
compuestos aromáticos vinílicos, más particularmente los
hidrocarburos aromáticos de vinilo (por ejemplo, estire-
no y los diversos estirenos dialquílicos), otros compues-
tos alifáticos que contienen un grupo $\text{CH}_2 = \text{C} <$, por
ejemplo, los diversos acrilonitrilos substituídos (por
ejemplo, metacrilonitrilo, etacrilonitrilo y fenilacri-
lonitrilo), las diversas acrilamidas (por ejemplo, acril-
amida en si, metacrilamida y etacrilamida, las acrilamidas
y metacrilamidas N-monocalquil y -di-alquil, por ejemplo,
acrilamidas y metacrilamidas N-monocalquil, -etil, -propil
y -butil, y N-dimetil, -etil, -propil y -butil, N-monoca-
ril y -diaril, por ejemplo, acrilamidas N-monofenil y edi-
fenil, ésteres de vinilo, por ejemplo, cloroacetato de vi-
nilo, isobutirato de vinilo y valerato de vinilo, ésteres
vinílicos y alílicos, por ejemplo, éter monoalílico de
glicerol, ésteres de un ácido acrílico, más particularmente
los ésteres alquílicos de ácido acrílico, por ejemplo, los
ésteres propil, isopropil, n-butil, sec.-butil, terc.-bu-
til, amil, hexil, heptil, octil, decil y dodecil de ácido
acrílico incluyendo los acrilatos alquílicos que no con-
tienen más de cuatro átomos en el grupo alquilo, de los
que se han dado ejemplos anteriormente.
- En lugar de emplear un solo copolímero de acril-



- nitrito que contenga grupos básicos, se puede utilizar una pluralidad de copolímeros, ó una mezcla de uno ó más de esos copolímeros con uno o más homopolímeros ó copolímeros que contengan acrilonitrilo ó un monómero o monómeros que contengan un grupo básico, por ejemplo, metacrilonitrilo homopolimérico, metilacrilato homopolímero ó un copolímero de metacrilonitrilo y metilacrilato.
5. También se puede usar una mezcla de acrilonitrilo homopolímero y un copolímero de acrilonitrilo que se halle libre de grupos básicos ó una mezcla de diferentes copolímeros de acrilonitrilo. En dichas mezclas, las proporciones de los diferentes polímeros de acrilonitrilo pueden variar según se desee o lo exijan las circunstancias, pero en general es preferible que la mezcla tenga un contenido general de polímero de acrilonitrilo no superior al 50% en peso de la mezcla. Se obtienen buenos resultados para elaborar compuestos que contengan una mezcla de polímeros de acrilonitrilo cuando el polímero de acrilonitrilo en general en la composición supone al menos un
10. 80% en peso de la misma. Los términos "copolímero de acrilonitrilo", según se emplean en la presente memoria ó en las reivindicaciones adjuntas, comprenden dentro de su significado, a menos que se indique específicamente lo contrario ó de su contenido se desprenda que el sentido es diferente, un polímero simple y mezclas de diferentes polímeros por lo que se halla presente una proporción sensible (por ejemplo, del 70% por lo menos) en peso, de acrilonitrilo en estado polimérico.
15. 20. 25.

30. Se puede emplear cualquier método conocido para producir los compuestos del presente invento. Prime-



- ro se puede formar la solución del polímero en el disolvente acuoso y añadirse entonces el bisulfito inorgánico soluble en agua; ó bien puede añadirse el bisulfito a la solución acuosa ó dispersión antes de añadir el polímero de acrilonitrilo que contiene grupos básicos; ó puede incorporarse el bisulfito en la composición de una forma simultánea con la disolución del polímero de acrilonitrilo en el disolvente acuoso. En las composiciones de preferencia del invento, la solución se ajusta a un pH comprendido entre los límites de 4,0 a 8,0 y, preferiblemente, entre 4,5 y menos de 7,0; por ejemplo, 4,5-6,5, si no se hallan dentro de los límites citados anteriormente (ó límites más específicos, según se desee) al completar la formulación.
- 5.
- 10.
15. El procedimiento de disolver el polímero de acrilonitrilo en el disolvente que comprende una sal soluble en agua que produce iones altamente hidratados en una solución acuosa puede ser descrito y reivindicado en la Memoria Británica Nº 717.972. Cuando se sigue este método, se pueden hacer las mismas variaciones descritas anteriormente en la etapa en la que se añade el bisulfito orgánico soluble en agua.
- 20.
25. Hasta el momento ha sido práctica común almacenar las soluciones para hilatura que contienen un polímero de acrilonitrilo disuelto en una solución acuosa concentrada de tiocianato de sodio, por ejemplo, bajo una atmósfera de nitrógeno y usarlas a las pocas horas de su preparación; de otro modo, se descoloran rápidamente y esta decoloración se mantiene hasta el fin en la operación de hilatura produciendo una fibra de color defici-
- 30.



- ente. Incorporando un bisulfito inorgánico soluble en agua a la solución, según el invento, se ha averiguado que la solución puede almacenarse en presencia del aire durante varios días, a veces semanas y, en ocasiones
5. hasta varios meses, sin que ocurra una decoloración visible (u objetable). Así, una solución de hilatura de poliacrilonitrilo normal (sin el estabilizador empleado por el invento), a un pH de 6,2, se oscureció al contacto con el aire adoptando un color pardo amarillento en
10. 48 horas y la misma solución a un pH de 4,5 se oscureció de una forma similar aunque algo menos. En marcado contraste, la misma solución, a la que se había añadido un 1% de bisulfito de sodio, del peso del polímero, ó un 0,1% del peso de la solución, permaneció transparente como el agua durante más de cuatro meses en contacto con
15. el aire. Esto tiene una gran importancia práctica a escala industrial, puesto que permite el almacenamiento de una solución para hilatura que comprende un polímero de acrilonitrilo con un contenido de grupos básicos durante
20. un largo período de tiempo antes de su uso y sin el peligro de producir una fibra de color deficiente debido a la decoloración de la solución para hilatura durante su almacenamiento.

- Una ventaja de importancia particular es el hecho de que el invento proporciona materiales filamentosos compuestos de un polímero de acrilonitrilo que contiene grupos básicos (y por consiguiente con una receptividad al tinte mejorada, especialmente en lo referente a tintes ácidos), cuyos materiales filamentosos son sensiblemente más blancos tinte en un principio como después
- 25.
- 30.



- de su calentamiento durante un período prolongado a una temperatura elevada que los filamentos elaborados de la misma manera exáctamente pero a los que no se ha añadido bisulfito inorgánico soluble en agua en la solución para hilatura. Se obtiene un mejor color en la fibra (en principio y después de su tratamiento al calor) cuando la solución para hilatura se extruye por una placa para hilar para que caiga en un baño coagulante acuoso con un pH ácido (es decir, inferior a 7,0), preferiblemente un pH de aproximadamente 4,0 a 6,8.
- 5.
- 10.

- Al objeto de que los expertos en la materia puedan comprender mejor el presente invento y cómo puede llevarse a la práctica, se exponen a continuación algunos ejemplos a título de ilustración pero sin que supongan ninguna limitación del invento. Todas las partes y porcentajes se dan en peso.
- 15.

EJEMPLO 1 -

- Se prepara una solución (A) mezclando primero 24 partes de una solución acuosa al 57,3 % de tiocianato de calcio con 2,5 partes de agua, ajustando el pH de la solución resultante a 6,5. Se mezclan por completo en la solución de tiocianato cálcico mientras se mantiene la temperatura de éste a -8°C dos partes de (1) copolímero finamente dividido que contiene combinado en la molécula del polímero, aproximadamente un 98% de acrilonitrilo y aproximadamente un 2% de metacrilato de dimetilaminoetil y (2) 0,06 partes de bisulfito sódico.
- 20.
- 25.
- 30.
- Se prosigue mezclando durante 36 horas mientras se mantiene la solución a una temperatura de 40°C-45°C. Durante este tiempo se añade más agua ó copolímero según sea



necesario al objeto de que la viscosidad de la solución, determinada por el tiempo que tarda en caer una bola metálica de Monel de 3,18 mm de diámetro y un peso de 0,142 gramos a través de 20 cm de solución mantenida a 61°C, sea aproximadamente de 85 segundos.

5. Se prepara otra solución para hilatura (B) de una manera exactamente igual a la anterior a excepción de que el bisulfito de sodio no se añade. Se colocan muestras de ambas soluciones en recipientes (de los que no se extrae el aire) y se dejan a temperatura ambiente (20 a 30°C), examinándolas a ojo periódicamente. La solución A que contiene el estabilizador de color (bisulfito sódico) no muestra evidencias de descoloración después de pasadas seis semanas, mientras que la solución B se descolora de una forma visible al cabo de 2 ó 3 días.

EJEMPLO 2 -

20. Se produce una solución para hilatura (A) disolviendo 14 partes de (1) un copolímero en polvo que contiene, combinados en la molécula del polímero, aproximadamente un 88% de acrilonitrilo, aproximadamente un 6% de acrilato metílico y aproximadamente un 6% de 2-metil-5-vinilpiridina, y (2) 0,07 partes de bisulfito de potasio en 186 partes de una solución acuosa al 48% de tiocianato cálcico, agitándose la mezcla hasta obtenerse una solución homogénea. La solución se ajusta a un pH de 6,8.

25. Se prepara otra solución para hilatura (B) exactamente igual que la anterior a excepción de que no se añade bisulfito de potasio. Se colocan muestras de ambas soluciones en recipientes (de los que no se ha extraído el aire) y se dejan a temperatura ambiente, inspec-



5. cionándolas visualmente de vez en cuando. La solución A que contiene el estabilizador de bisulfito de potasio no muestra evidencia visual de descoloración después de transcurridos 22 días, mientras que la solución (B) se halla visiblemente descolorada al cabo de 30 horas.

EJEMPLO 3 -

10. Igual que el Ejemplo 2 a excepción de que, en lugar del copolímero del ejemplo, se usan 14 partes de un copolímero que contiene, combinados en la molécula del polímero, aproximadamente un 95% de acrilonitrilo y aproximadamente un 5% de 2-metil-5-vinilpiridina, y un peso molecular medio de aproximadamente 80.000 calculado mediante la ecuación de Staudinger partiendo de la viscosidad de una solución de poliacrilonitrilo en dimetilformamida; y, en lugar de 0,07 partes de bisulfito potásico, 15. se usan 0,042 partes de metabisulfito de sodio.

20. Se prueba la estabilidad de color de una muestra de la solución (A) en comparación con una muestra de otra solución (B), siendo ésta la solución de "comparación" ó "control" que se prepara de la misma manera que la solución A con la única excepción de que las 0,042 partes de metabisulfito de sodio se han omitido. La solución A no muestra evidencia a simple vista de descoloración después de 5 semanas mientras que la solución B 25. se encuentra apreciablemente descolorada al cabo de 2 ó 3 días.

EJEMPLO 4 -

30. Se disuelven 27,8 partes de un copolímero de acrilonitrilo que contiene grupos básicos, con agitación, en 200 partes de una solución acuosa al 75% de cloru-



- ro de cinc durante 90 minutos a 85-90°C. (El copolímero contiene, combinados en la molécula del polímero, un 97% de acrilonitrilo y un 3% de dimetilaminopropilacrilamida, aproximadamente). Se añaden a la solución del copolímero
5. gota a gota, con agitación durante un período de 90 minutos, 50 partes de agua que contiene 1 parte de bisulfito sódico, reduciéndose de una forma gradual la temperatura de la solución a 75°C. Esta solución (A) se ajusta a un pH de 7,0 y se usa posteriormente para elaborar película
10. la según se describirá más adelante.

- Se prepara de igual manera otra solución (B) a excepción de que se omite el bisulfito de sodio. Se dejan ambas soluciones y se examinan periódicamente al igual que en ejemplos anteriores. La solución A no muestra signos evidentes de descoloración después de transcurrida
15. una semana, mientras que el color de la solución B, después de menos de 24 horas es más deficiente que su color original y continúa descolorándose a medida que transcurre el tiempo.

20. Al cabo de una semana se elaboran películas con ambas soluciones. Las películas se moldean en placas de cristal con un grosor de 0,06 mm empleando una cuchilla rascadora. Entonces se precipita el polímero (aproximadamente un 10% del peso de la solución) como una película
25. la sobre las placas individuales por inmersión de las placas en agua (mantenida a +0,5°C) a la que se ha añadido suficiente ácido clorhídrico como para hacerla 0,25N. (Este ácido diluido evita la precipitación del cloruro de cinc básico cuando la solución se usa como baño coagulante).
- 30.

325753

- 22 -



- Las placas que contienen las películas precipitadas se sacan del baño de agua fría, se secan primero a temperatura ambiente y después a 43,1°C en un horno a carga constante. La película seca moldeada con la solución
5. A (que contenía el estabilizador de color) es materialmente más ligera de color a simple vista que la de la solución B.

EJEMPLO 5 -

- Para formar la solución para hilatura (A) de
10. este ejemplo, se dispersan con agitación rápida en 640 partes de una solución acuosa al 43,5% de tiocianato cálcico a unos 25°C, 194 partes de una pastilla de copolímero húmedo y granulado consistente en un 28% de agua y un 72% de un copolímero de acrilonitrilo que contiene, combinados en la molécula del polímero, un 85% de acrilonitrilo,
15. un 5% de acetato de vinilo, un 5% de metil acrilato y un 5% de 2-metil-5-vinilpiridina, aproximadamente. El peso molecular medio del copolímero determinado partiendo de la viscosidad de una solución de dimetilformamida,
20. usando la ecuación de Staudinger según se describe, por ejemplo, en la Memoria Británica N° 595.043, es de 74.000. Resulta una pasta clara homogénea. Mientras se prosigue con la agitación rápida, se añaden 1170 partes de una solución acuosa al 55,9% de tiocianato cálcico a la mezcla
25. descrita al par que se añaden 1,6 partes de bisulfito de calcio. La viscosidad aumenta pronto y se reduce la agitación a velocidad lenta. Después de tres horas de agitación a velocidad lenta y a una temperatura de aproximadamente 20°C., se termina la preparación de la solución.
30. El pH de la solución se ajusta a 5,5.



- Se prepara otra solución para hilatura (B) de igual modo que se ha descrito con respecto a la solución anterior a excepción de que no se añade bisulfito cálcico. Se almacenan muestras de ambas soluciones y se examinan de vez en cuando según se ha descrito en los ejemplos anteriores. La solución A que contiene el bisulfito cálcico no presenta evidencia de descoloración al cabo de 27 días mientras que la solución B se descolora apreciablemente al cabo de 2 días solamente.
- 5.
10. EJEMPLO 6 -
- Se dispersan con agitación rápida 194 partes de un copolímero de acrilonitrilo que contiene, combinado en la molécula del polímero, aproximadamente un 80% de acrilonitrilo y aproximadamente un 20% de 2-vinilpiridina, en 1196 partes de una solución acuosa al 50% de tiocianato de guanidina a aproximadamente 25°C. Resulta una pasta clara homogénea. Mientras se continúa agitando rápidamente la mezcla, se añaden 610 partes de tiocianato de guanidina y 0,7 partes de meta-bisulfito de sodio y se calienta la mezcla a 40°C. Resulta una solución clara sin espesar cuando la mezcla alcanza esta temperatura. Después de ajustar el pH a 5,8 y de seguir agitando la mezcla a 40°C, la viscosidad de esta solución (A) aumenta hasta alcanzar la consistencia de las melazas.
- 15.
- 20.
- 25:
- Se prepara otra solución para hilatura (B) exactamente igual a la anterior a excepción de que se omite el meta-bisulfito de sodio. Se almacenan muestras de ambas soluciones y se examinan de vez en cuando según se ha descrito en los ejemplos anteriores.
- 30.

325753-24 -



5. La solución A que contienen el estabilizador (introducido en principio en forma de meta-bisulfito de sodio) no muestra evidencias de descoloración después de 13 días mientras que la solución B se ha vuelto bastante más oscura que su color original después de tan solo 36 horas.

EJEMPLO 7 -

10. Igual que en el Ejemplo 1 a excepción de que, en lugar de 0,06 partes de bisulfito de sodio, se emplea 0,1 parte de un compuesto de adición de formaldehído y bisulfito de sodio en una proporción molar de 1:1. Se obtienen resultados similares con respecto a estabilidad de color al permanecer a temperatura ambiente.

15. EJEMPLO 8 -

20. Se disuelve un copolímero de acrilonitrilo que contiene, combinado con el polímero, un 96% de acrilonitrilo, un 2% de acetato de vinilo y un 2% de 2-metil-5-vinilpiridina, aproximadamente, y un 0,1% de meta-bisulfito de sodio, en una solución al 48% de tiocianato cálcico acuoso para formar una solución de hilatura (A) con un contenido de aproximadamente un 8% del citado copolímero.

25. Se prepara otra solución para hilatura (B) exactamente igual a la anterior a excepción de que se omite el meta-bisulfito de sodio. La solución A que contiene el estabilizador no muestra evidencias de descoloración al cabo de una semana mientras que la solución B se ha vuelto más oscura que su color original al
30. cabo de tan solo 30 horas.

325753²⁵ -



21

5. Aumentando la cantidad de estabilizador hasta un 5%, del peso del copolímero seco neto, aumenta la resistencia de la solución para hilatura de este ejemplo (así como las de las demás expuestas anteriormente) contra la descoloración en almacenaje. Si se desea, se pueden usar cantidades por encima del 5% de estabilizador, pero no parece que esto añada ventaja alguna al compuesto.

EJEMPLO 9 -

10. Para producir la solución de hilatura (A) de este ejemplo se carga en un recipiente de mezcla equipado con dispositivo agitador de alta velocidad una solución acuosa de tiocianato de sodio, más en particular 7,57 kgs de una solución acuosa al 57,7% de tiocianato de sodio y suficiente agua (3,35 kgs) para obtener una solución al 40%, que es una concentración insuficiente para disolver el producto de polimerización del acrilonitrilo. Se agita la solución y se practica un vacío de 1,001 mm de mercurio durante 7 minutos, después de lo cual se detiene la agitación. Quince minutos más tarde se deshace el vacío y se añaden 6,45 kgs de un polímero de acrilonitrilo desmenuzado húmedo (66% de sólidos) que contiene, combinado con la molécula del polímero un 94% de acrilonitrilo, un 3% de acetato de vinilo y un 3% de 2-metil-5-vinilpiridina, aproximadamente, con agitación. Se vuelve a practicar el vacío y después de 8 minutos se vuelve a poner en marcha el dispositivo agitador a gran velocidad. Al cabo de 5 minutos, se añaden 27,63 kgs de una solución acuosa al 57,7% de tiocianato sódico y 42,7 gramos de bisulfito
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

325753²⁶ -

21



- de sodio durante un período de 3 minutos por lo menos mientras que se agita el lote bajo el vacío. Se reduce la velocidad de agitación a los doce minutos y prosigue dicha agitación hasta que se ha disuelto todo el polímero, lo cual ocurre próximamente en 1 hora ó poco menos.
5. Se prepara otra solución para hilatura (B) exactamente igual a la anterior a excepción de que se omite el bisulfito de sodio. Se almacenan ambas soluciones y se examinan periódicamente al igual que en los
10. ejemplos anteriores. La solución A que contiene el bisulfito de sodio no se halla sensiblemente descolorada después de haber transcurrido 5 semanas, mientras que la solución B se halla visiblemente descolorada al cabo de 3 días tan solo.
15. Se ajustan porciones individuales de las soluciones A y B a un pH de 5,2 con ácido acético (glacial), se filtran y se desairean al vacío. La solución desaireada para hilatura, en cada caso, se calienta a unos
20. 70°C antes de la extrusión a través de una placa para hilar de 45 orificios de 75 micras de diámetro cayendo en un baño coagulante que comprende un 10% de una solución acuosa de tiocianato de sodio mantenido a una temperatura de aproximadamente 0°C. Después de las operaciones de lavado con agua y estiraje, el hilado de filamentos múltiples se seca de una forma continua sobre rodillos de secado convergentes y después se contrae térmicamente un 15% haciéndolo pesar por un horno para tratamiento de calor en estado relajado para facilitar el encogimiento. La velocidad de producción es de 90 metros por minuto. El hilo de filamentos múltiples seco
- 25.
- 30.



21
elaborado con la solución A tiene un color más claro que el elaborado con la solución B.

EJEMPLO 10 -

5. Se prepara una solución para hilatura (A) mezclando primero 24 partes de una solución acuosa al 57,3% de tiocianato de calcio con 2,5 partes de agua y ajustando el pH de la solución resultante a 6,5. Se mezclan por completo 2 partes de copolímero seco finamente dividido (producido por la polimerización de una mezcla de
10. 95 partes de acrilonitrilo y 5 partes de etil acrilato) y 0,06 partes de bisulfito de sodio en la solución acuosa de tiocianato de calcio mientras se mantiene la temperatura de la solución a -9°C . (Un gramo de copolímero de acrilonitrilo-etil acrilato, disuelto en una solución acuosa de tiocianato de sodio al 60% para obtenerse 100 ml a 20°C tiene una viscosidad a 40°C de 30,7 centipoises). Se continúa efectuando la mezcla durante 30 horas mientras se mantiene la solución a una temperatura de
15. $40-45^{\circ}\text{C}$. La viscosidad de la solución resultante, determinada midiendo el tiempo que necesita para caer una bola metálica de Monel de 3,18 mm de un peso de 0,142 gm a través de 20 cm de la solución mantenida a 61°C , es de 86,3 segundos.

20. Se prepara otra solución (B) exactamente igual que la anterior a excepción de que no se añade bisulfito de sodio. Se colocan muestras de ambas soluciones en recipientes (de los que no se extrae el aire) y se dejan a temperatura ambiente (20° a 30°C) y se examinan periódicamente a simple vista. La solución A que contiene el
25. estabilizador de color (bisulfito de sodio) no presenta
- 30.



evidencia de descoloración al cabo de 7 semanas, mientras que la solución B se descolora de una forma visible al cabo de los 3 ó 4 días.

EJEMPLO 11 -

5. Se prepara un copolímero polimerizando una mezcla del 90% de acrilonitrilo y un 10% de acrilamido por procedimientos conocidos. Este copolímero, cuando se disuelve en tiocianato de sodio acuoso al 60% para obtener un gramo por cada 100 ml a 20°C, tiene una viscosidad de 23,7 centipoises a 40°C. Se produce una solución para hilatura (A) disolviendo 14 partes del copolímero de acrilonitrilo en polvo acrilamida y 0,07 partes de bisulfito potásico en 186 partes de una solución acuosa al 48% de tiocianato de calcio, agitándose la mezcla hasta que se obtiene una solución homogénea. La viscosidad de la solución resultante es de 23,2 segundos a 61°C, según la medida del tiempo necesario para que caiga una bola metálica de Monel de 3,18 mm de diámetro a través de 20 cm de la solución.
- 10.
- 15.
20. Se prepara otra solución para hilatura (B) exactamente igual que la anterior a excepción de que no se añade bisulfito potásico. Se colocan en recipientes muestras de ambas soluciones (de los que no se extrae el aire) y se dejan a temperatura ambiente, examinándose de vez en cuando visualmente. La solución A que contiene el estabilizador de bisulfito potásico no presenta evidencia a simple vista de descoloración aún transcurridos 38 días, mientras que la solución B se halla visiblemente descolorada al cabo de 40 horas.
- 25.

325753



EJEMPLO 12 -

- Igual que en el Ejemplo 11 a excepción de que, en lugar del copolímero de acrilonitrilo-acrilamida de dicho ejemplo, se usan 14 partes de un acrilonitrilo homopolimérico con un peso molecular medio de aproximadamente 80.000 calculado mediante la ecuación de Staudinger partiendo de la viscosidad de una solución de poliacrilonitrilo en dimetilformamida y, en lugar de las 0,07 partes de bisulfito de potasio, se usan 0,042 partes de meta-bisulfito de sodio.
- 5.
- 10.

- Se prueba una muestra de la solución (A) para ver su estabilidad de color en comparación con una muestra de otra solución (B), siendo ésta última la muestra de "referencia" ó "control" de la solución que se prepara de igual manera que la solución A, a excepción de que las 0,042 partes de meta-sulfito de sodio se han omitido de la misma. La solución A no muestra evidencia de descoloración ni aún al cabo de 9 semanas mientras que la solución B se halla apreciablemente descolorada a partir de los 4 ó 6 días.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 13 -

- Se disuelven 27,8 partes de acrilonitrilo de homopolimérico, con agitación, en 200 partes de una solución acuosa al 75% de cloruro de cinc durante 90 minutos a 85-90°C. (Una muestra de este homopolímero cuando se disuelve en una solución acuosa al 60% de tiocianato sódico para obtenerse una concentración de 1 gramo por cada 100 ml de solución a 20°C, da una solución que tiene una viscosidad de 18,5 centipoises a 40°C). A la solución del acrilonitrilo homopoliméri-
- 25.
- 30.

325753

- 30 -

21 ABR 1953



5. co se añade gota a gota con agitación, durante un período de 90 minutos, 50 partes de agua que contiene 1 parte de bisulfito sódico, reduciéndose la temperatura de la solución de una forma gradual a 75°C. Esta solución (A) se emplea posteriormente para hacer películas según se describirá más adelante.

10. Se prepara otra solución (B) de igual modo que la anterior a excepción de que se omite el bisulfito sódico. Se dejan ambas soluciones en reposo y se examinan periódicamente al igual que en los ejemplos anteriores. La solución A no muestra evidencia notable de descoloración aun después de 1 semana, mientras que el color de la solución B, al cabo de menos de 48 horas, es más deficiente que el color original y continúa empeorando según transcurre el tiempo.

15. Se elaboran películas con ambas soluciones al cabo de una semana. Las soluciones se vierten sobre placas de cristal formando capas de 0,1 mm de grosor, empleando una cuchilla rascadora. Entonces se precipita el polímero (aproximadamente un 10% del peso de la solución) como una película sobre las placas individuales por inmersión de las mismas en agua (mantenida a +0,5°C.) a la que se ha añadido suficiente ácido clorhídrico para hacerla 0,25N. (Este ácido diluido evita la precipitación de cloruro de cinc básico cuando se usa la solución como baño coagulante).

20. Se sacan las placas que contienen las películas precipitadas del baño de agua fría, se secan primero al aire a temperatura ambiente y después en un horno a una temperatura de 43,1°C a carga constante.

25.
30.



La película moldeada con la solución A (que contiene el estabilizador de color) tiene un color materialmente más ligero a simple vista que la película de la solución B.

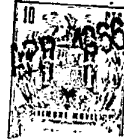
5. EJEMPLO 14 -

- Para formar la solución (A) de este ejemplo, se dispersan 194 partes de una pastilla de copolímero granulado húmedo consistente en un 27,7% de agua y un 72,3% de un copolímero de acrilonitrilo obtenido por copolimerización de un 95% de acrilonitrilo y un 5% de metil acrilato, con agitación rápida, en 641 partes de una solución acuosa al 43,5% de tiocianato de calcio a aproximadamente 25°C. (El peso molecular medio del copolímero que se determina partiendo de las medidas de viscosidad de una solución de dimetilformamida, empleando la ecuación de Staudelinger según se describe, por ejemplo, en la memoria británica Nº 595.043, es de 77.000). Resulta una lechada homogénea sin espesar. Mientras se agita rápidamente, se añaden 1.165 partes de una solución acuosa al 55,9% de tiocianato de calcio a la solución descrita junto con 1,4 partes de bisulfito de calcio. Pronto aumenta la viscosidad y entonces se reduce la agitación a una velocidad baja. Después de estar sometida a agitación durante 2 horas a baja velocidad y a una temperatura de aproximadamente 20°C, se dá por terminada la solución del copolímero.

- Se prepara otra solución para hilatura (B) exactamente igual que la anterior a excepción de que no se añade bisulfito de calcio. Se almacenan muestras

325753 32 -

21



de ambas soluciones y se examinan de vez en cuando según se ha descrito en los ejemplos anteriores.

La solución que contiene el bisulfito de calcio no presenta muestras de descoloración al cabo de 51 días

5. mientras que la solución B se halla sensiblemente descolorada al cabo de tan sólo 5 días.

EJEMPLO 15 -

10. Se dispersan 194 partes de la misma pastilla de copolímero húmedo granulado de acrilonitrilo-metilacrilato empleada en el Ejemplo 14, con agitación rápida, en 1196 partes de una solución acuosa al 50% de tiocianato de guanidina a aproximadamente 25°C. Resulta una lechada homogénea sin espesar, teniendo las mayores partículas del copolímero el tamaño de una cabeza de alfiler. Mientras continúa la agitación rápida, se añaden 610 partes de tiocianato de guanidina y 0,7 partes del meta-bisulfito de sodio y se calienta la mezcla a 40°C. Resulta una solución clara sin espesar y libre de aire cuando la mezcla alcanza dicha temperatura. Después de una agitación adicional a 40°C, la viscosidad de esta solución para hilatura aumenta a la consistencia de las melazas.
- 15.
- 20.

25. Se prepara otra solución para hilatura (B) exactamente igual a la anterior de que se omite el metasulfito de sodio. Se almacenan muestras de ambas soluciones y se examinan de vez en cuando según se ha descrito en los ejemplos anteriores. La solución A que contiene el estabilizador (introducido inicialmente en forma de meta-bisulfito de sodio) no presenta a simple vista evidencia de descoloración al cabo de 18
- 30.



días, mientras que la solución B es sensiblemente más oscura que su color original al cabo de tan sólo 30 horas.

EJEMPLO 16 -

5. Se dispersan 194 partes de la misma pastilla de copolímero de acrilonitrilo empleada en el Ejemplo 15, con agitación rápida, en 1.010 partes de una solución acuosa al 30% de cloruro de cinc a aproximadamente 25°C. En este caso también resulta una lechada homogénea sin espesar. Mientras se continúa agitando rápidamente, se añaden 796 partes de cloruro de cinc y 2,8 partes de un compuesto de adición de formaldehído y bisulfito de sodio en una proporción molar de 1:1, en la lechada mencionada. Pronto aumenta la viscosidad y se reduce la velocidad de agitación a un punto bajo. Después de agitar durante 1 hora a velocidad lenta, se dá por terminada la elaboración de la solución del copolímero y, por consiguiente, se detiene el agitador. Esta solución para hilatura se denomina solución A.
- 10.
- 15.
- 20.
25. Se prepara de igual modo otra solución (B) a excepción de que se omite el compuesto de adición de bisulfito de sodio-formaldehído. Se almacenan muestras de ambas soluciones y se examinan de vez en cuando al igual que en los ejemplos anteriores. La solución A, que contiene el estabilizador de color, no muestra evidencia a simple vista de descoloración al cabo de 26 días mientras que la solución B se vuelve bastante más oscura que su color original al cabo de tan sólo 40 horas.
- 30.

325753 34 -



EJEMPLO 17 -

- Se disuelven un copolímero de acrilonitrilo y alcohol alílico que contiene aproximadamente un 2,8% de alcohol alílico combinado junto con un 0,1% de meta-
5. -bisulfito de sodio basados en el peso del copolímero, en una solución acuosa de tiocianato de calcio para formar una solución para hilatura (A) que contiene aproximadamente un 7% del citado copolímero. La viscosidad de la solución para hilatura resultante es de 22,7 segundos a 61°C medida por el tiempo que necesita una bola de Monel de 3,18 mm de diámetro para atravesar 20 cm de la solución.
- 10.

- Se prepara una solución para hilatura (B) de igual manera que la anterior a excepción de que se omite el metabisulfito de sodio. Ambas soluciones se almacenan y se examinan periódicamente al igual que en ejemplos anteriores. La solución A, que contiene el estabilizador, no se ve descolorada al cabo de una semana, mientras que la solución B tiene un color más oscuro al original al cabo de tan sólo 2 días.
- 15.
- 20.

- Aumentando la cantidad de estabilizador hasta un 5% del peso del copolímero neto en seco, aumenta la resistencia de la solución para hilatura de este ejemplo (así como la de las demás soluciones indicadas anteriormente) contra la descoloración por almacenamiento prolongado. Se pueden utilizar cantidades superiores al 5% de estabilizador, si se desea, pero esto no añade ventaja alguna al producto.
- 25.

EJEMPLO 18 -

30. Para producir la solución para hilatura (A)



- de este ejemplo, se carga en un recipiente de mezcla equipado con agitador de gran velocidad una solución acuosa de tiocianato de sodio, más particularmente 7,57 kg de una solución acuosa al 57,7% de tiocianato de sodio y suficiente agua (3,35 kg.) para obtenerse una solución al 40%, que es una concentración insuficiente para disolver el producto de polimerización del acrilonitrilo. Se agita la solución 1,001 mm de mercurio durante 6 minutos, después de lo cual se para el agitador.
5. Doce minutos más tarde se rompe el vacío y se añaden sin agitar 6,45 kgs de un copolímero de acrilonitrilo-acetato de vinilo desmenuzado y húmedo (66,2% de sólidos), obtenido por la polimerización de una mezcla del 95% de acrilonitrilo y 5% de vinil acetato. Se vuelve a practicar el vacío y al cabo de 9 minutos se vuelve a poner en marcha el agitador a gran velocidad. Después de 3 minutos se añaden 27,63 kgs de una solución acuosa al 57,7% de tiocianato de sodio y 42,7 gramos de bisulfito de sodio durante un período de más de 3 minutos
10. mientras se sigue agitando el lote al vacío. Se reduce la velocidad de agitación a los 10 minutos y se continúa así hasta que se ha disuelto el copolímero, lo que normalmente ocurre al cabo de 1 hora o algo menos.
15. Se prepara otra solución para hilatura (B) de igual forma que la anterior a excepción de que se omite el bisulfito de sodio. Se almacenan ambas soluciones y se examinan periódicamente al igual que en ejemplos anteriores. La solución A, que contiene el bisulfito de sodio, no se encuentra descolorada después de transcurridos 2 meses, mientras que la solución B se en
- 20.
- 25.
- 30.

325753

- 36 -



cuenta visiblemente descolorada al cabo de 2 ó 3 días sólomente.

- Se ajusta el pH de las porciones individuales de las soluciones A y B a 4,5 con ácido acético (glacial), se filtran y se desairean al vacío. La solución para hilatura, en cada caso, se calienta a unos 70°C antes de la extrusión por una placa para hilar de 45 orificios de 75 micras de diámetro cayendo en un baño coagulante que comprende una solución acuosa al 10% de tiocianato de sodio y se mantiene a aproximadamente 0°C. Después de las operaciones de lavado con agua y estiraje, se seca de una forma continua el hilado de filamentos múltiples sobre rodillos secadores convergentes y después se contrae un 15% haciéndolo pasar por un horno de tratamiento de calor en estado de relajación de libre encogimiento. La velocidad de producción es de 100 metros por minuto. El hilo de filamentos múltiples elaborado con la solución A es de color más claro que el de la solución B.
- Las fibras hiladas en húmedo de una forma similar de los demás ejemplos, empleando o bien sólomente agua como baño coagulante ó un baño coagulante compuesto de aproximadamente un 10% de la misma sal usada en la elaboración de la solución para hilatura, muestran ó bien, una notable mejora en el color ó tienen al menos un color tan bueno, cuando se elaboran con solución A almacenada durante bastante tiempo (con estabilizador), que las elaboradas con soluciones B recién preparadas (sin contener estabilizador). En general se obtienen mejoras de color cuando el baño coagulante se

325753



- regula también a un pH ácido antes de extruir la solución de hilatura por los orificios de la placa de hilar para caer en el baño. De esta forma, el baño puede ajustarse con ventaja a un pH comprendido entre 4,0 y 6,5, por ejemplo, con ácido acético, sulfúrico, nítrico u otro ácido antes de la operación de hilatura.
- 5.

EJEMPLO 19 -

- Se preparan individualmente soluciones para hilatura que contienen en la solución individual bisulfito de sodio en una cantidad correspondiente al 0,5%, 1%, 2%, y 5% del peso neto del copolímero en seco, así como una solución de referencia que no contiene bisulfito de sodio, de la manera siguiente:
- 10.

- Se disuelven 100 gramos de un copolímero de aproximadamente: un 88% de acrilonitrilo, un 5,7% de acetato de vinilo y un 6,3% de 2-metil-5-vinilpiridina, a temperatura ambiente, con agitación, en 900 gramos de una solución acuosa al 50% de tiocianato de sodio. Los anteriores porcentajes de bisulfito de sodio se añaden a la solución de tiocianato acuoso antes de disolver el copolímero en la misma. Se prepara una solución de referencia de una forma similar.
- 15.
- 20.

- Una muestra de la solución de referencia (sin haber añadido bisulfito) tiene un color A.P.H.A. original de aproximadamente 80, mientras que las soluciones que contienen los bisulfitos tienen colores A.P.H.A. comprendidos entre 25 y 40 aproximadamente. Al cabo de 7 meses de almacenamiento a temperatura ambiente (sin haber excluido el aire) la solución de referencia tiene un color A.P.H.A. de aproximadamente 2200,
- 25.
- 30.

325753³⁸ -

21



mientras que las demás (que contienen bisulfito) tienen colores A.P.H.A. comprendidos entre 300 y 500. (Véase "Standard Methods for the Examination of Water and Sewage" - "Métodos Normales para el Examen de Agua y Agua residuales" de la Asociación Americana de la Salud Pública, Lancaster Press Inc., Lancaster, Pa., 9ª Edición (1949), páginas 14 y 15).

5. Se elaboran hilados de filamentos continuos con las soluciones individuales, preparadas según se ha descrito, después de que cada solución se ha tenido en reposo durante unos 3 días. El procedimiento es el mismo que el descrito en el Ejemplo 9; no obstante, las soluciones no se ajustan a un pH particular como se explica en dicho ejemplo 9 (ajuste a un pH de 5,2 con ácido acético glacial antes de la hilatura). El color de los hilos secos se examina de la forma siguiente:

10. Se enrollan muestras de los hilos de filamentos continuos en un bastidor especial de manera que se forme una capa de fibras de aproximadamente 50,8 x 50,8 mm de área con el grosor suficiente para que resulte opaca. La reflectancia espectral se mide en un espectro-fotómetro de tipo Hardy de General Electric con $MgCO_3$ usado como un blanco patrón. Los diversos cálculos necesarios para obtener los valores para la amarillentez y transparencia se hacen usando los datos de la curva de reflectancia espectral según procedimientos normalizados. Los cálculos se basan en observaciones realizadas con luz del día.

20. Los resultados se exponen en la siguiente tabla:

25. 30.

325753-39-

21



Solución	Color de la fibra			
	Amarillen tez.	Transpa rencia	Amarillen tez	Transpa rencia
Solución de "referencia" (sin añadir NaHSO_3)	0.154	74.0	0.173	71.4
Solución con un contenido del 5% de NaHSO_3	0.114	76.6	0.125	74.5
Solución con un contenido del 1,0% de NaHSO_3	0.106	72.8	0.133	71.9
Solución con un contenido del 2,0% de NaHSO_3	0.102	78.3	0.120	76.6
Solución con un contenido del 5,0% de NaHSO_3	0.117	78.0	--	--

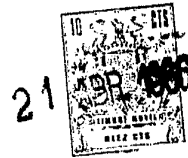
Nota: Todos los porcentajes de NaHSO_3 se basan en el peso del copolímero de acrilonitrilo en seco neto.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como ma manera de realizarlo en la prácti
20. ca, debe hacerse constar que las disposiciones anterior_{mente} indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; siendo lo que constituye la esencia del referido inven_{to} y por lo que se solicita Patente de Invención por 20
25. años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR EL COLOR DE DISOLUCIONES DE POLIACRILONITRILLO"; caracte_{rízándose} por lo siguiente:
- 1ª.- Procedimiento para estabilizar el co-
lor de disoluciones de poliacrilonitrilo, que contienen,
30. por lo menos un 80% en peso de acrilonitrilo combinado

325753

- 40 -



- en la molécula del polímero, grupos básicos, hasta un 20% en peso, combinado en la molécula de polímero, de por lo menos un monómero diferente del acrilonitrilo monoetilénicamente insaturado, copolimerizable con acrilonitrilo y que comprende una amina terciaria heterocíclica sustituida con vinilo, caracterizado porque se añade a la disolución a estabilizar de un 0,1% a un 5%, basado en el peso del polímero seco neto, de un bisulfito inorgánico soluble en agua, ejecutándose una homogeneización perfecta de los componentes en esta disolución.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la amina terciaria heterocíclica sustituida con vinilo es la 2-metil-5-vinilpiridina y el poliacrilonitrilo carece de grupos básicos.
- 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliacrilonitrilo constituye del 5 al 20% en peso, aproximadamente, de la disolución.
- 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero se disuelve en una solución acuosa concentrada de una sal soluble en agua que produce iones altamente hidratados en solución acuosa.
- 5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 4, caracterizado porque la sal soluble en agua es tiocianato sódico.
- 6ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el bisulfito inorgánico que se adiciona a la disolución a estabilizar es bisul-



fito sódico.

7ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el pH de la disolución está comprendido entre 4 y 8.

5. 8ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el monómero adicional monoetilénicamente insaturado es el acrilato de metilo ó el acetato de vinilo.

10. 9ª.- Procedimiento para estabilizar el color de disoluciones de poliacrilonitrilo, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 21 ABR. 1966

AMERICAN CYANAMID COMPANY,

J. GOMEZ AC ECI Y MODEY
P. B. Firmado: F. Hernández Ruiz