



76 JUN 1961

PATENTE DE INTRODUCCION

Case No. 19.318.

327596

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

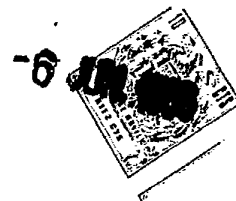
"Procedimiento para el tratamiento
de fibras sintéticas"

=.=.=.=.=

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

=.=.=.=.=

El presente invento se refiere a un proce-
dimiento para evitar el teñido desigual y/o para me-
jorar la estabilidad de la blancura de fibra sinté-
tica de acrilonitrilo que contiene al menos un 85%
5. en peso de acrilonitrilo, tratando a la misma con



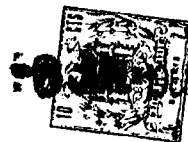
una solución acuosa de una sal metálica multivalente para restringir la cantidad o intensidad de teñido de la misma con tintes catiónicos.

- El teñido de una fibra sintética de acriloni
5. trilo con un tinte catiónico supone una grave desventaja porque la intensidad de teñido es tan grande que da por resultado un teñido desigual cuando el substra
10. to debe teñirse en tonos ligeros o medios. Se sabe que se puede evitar el teñido desigual añadiendo un compues
15. to activo catiónico que produzca tensión interfacial, a un baño de tinte, como agente retardante para reducir la proporción de teñido. Este fenómeno puede realizar dicha operación mediante el concepto de la rivalidad existente entre el tinte y el agente activo de super
20. ficie con respecto a los lugares activos del substra
25. to. Según esta teoría, la proporción de teñido se reduciría por la presencia de dos factores rivalizantes si se halla presente un catión distinto al del tinte en la fibra. Prácticamente, los cationes ordinarios son rela
30. tivamente lentos en su penetración en la estructura fi
- brosa mientras que el tinte puede difundirse tan rápidamente en la fibra que no tenga lugar retraso alguno cuando se añaden dichos cationes en el baño de tinte. No obstante, si la teoría mencionada resultara cierta en determinadas circunstancias, es razonable esperar que el teñido se retardara cuando los citados cationes se hubieran incorporado preliminarmente en la fibra en una etapa anterior a la del teñido.

Teniendo presente lo expuesto, nosotros hemos descubierto que se puede retardar con éxito el teñido

327596

-3-



- precalentando la fibra con una solución acuosa de una sal metálica polivalente antes de tenerla. A este respecto, también se ha descubierto que el ión metálico añadido de esta forma no será eficaz a menos que sea bivalente o superior en lugar de ser univalente. Otro descubrimiento realizado es que cuando se trata de esta forma la fibra con una sal metálica multivalente, se mejora también la estabilidad de la blancura de la fibra. Hasta el momento presente, se han propuestos varios procedimientos para mejorar la blancura de las fibras sintéticas de acrilonitrilo, pero la mayoría de ellos se conducen a una estabilidad de dicha blancura aún cuando se mejore el grado de la misma. De esta forma, si se calienta la fibra, como sucede, en un tratamiento térmico en humedad, dicha fibra será susceptible de sufrir descoloración. No obstante, la fibra tratada con sal metálica multivalente del tipo mencionado, de acuerdo con este invento, no se decolora aún después de una prolongada exposición en condiciones de calor húmero; por lo tanto, dicho tratamiento mejora la estabilidad de la blancura de la fibra, aunque el mecanismo que opera dicha mejora no ha podido ser establecido teóricamente todavía. Las sales metálicas que exhiben una fuerte acidez pero no color al ser disueltas en agua, v.g., sales de aluminio, son particularmente apropiadas para los fines expuestos.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Para describir el invento con mayor detalle, la fibra, hilada partiendo de un polímero de acrilonitrilo susceptible de ser teñido con tintes catiónicos y que contiene por lo menos un 85% en peso de acrilonitrilo, se

30.

327596

- 4 -

-6 JUN 1958



- trata con una solución acuosa de una sal metálica multi valente, preferiblemente una sal de aluminio, en cualquier etapa que se desee del proceso de elaboración desde el momento en que se forma la hilatura hasta el acabado de la fibra y, preferiblemente, durante una etapa en la que la fibra se halle todavía en estado de gel. La concentración preferible de dicha sal metálica es del orden de 0,0001 mol/litro a 0,1 mol/litro; si la sal se halla presente en una concentración superior a 0,01 mol/litro, el efecto obtenible no será directamente proporcional al aumento en concentración, siendo el resultado neto que, no solamente se sacrificará el factor economía sino que además, dependiendo del tipo de sal metálica, las concentraciones indebidamente altas pueden impartir un color objetable a la fibra tratada. Es preferible que el pH de la solución acuosa sea de 2 a 4. Aquellas sales metálicas que no muestran acidez o que producen una acidez muy débil en el agua pueden ajustarse a un pH apropiado añadiendo un ácido a la solución. Aunque los límites óptimos del pH varían según el tipo y concentración de la sal, los valores superiores a 5 podrían perjudicar a la blancura de la fibra y, por consiguiente, deberán evitarse. Es preferible que se efectúe el tratamiento durante un periodo suficientemente largo de tiempo, pero podría acortarse, si fuera necesario, aumentando la concentración de sal o la temperatura de tratamiento o ambas cosas a la vez. Puesto que la solución de tratamiento puede penetrar fácilmente en la fibra gelificada esponjada que contiene agua, dicha fibra puede tratarse satisfactoriamente a
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

327596

- 5 -



5. temperatura ambiente en cuestión de segundos. Por el contrario, se necesitarían bastantes minutos a temperaturas elevadas si se tratara de fibra caliente estirada que resulta difícil de penetrar. No obstante, se debe tener cuidado porque el tratamiento prolongado a alta temperatura puede perjudicar a la blancura de la fibra.

10. Los polímeros con los que se puede aplicar el presente invento no quedan limitados a los de poliacrilonitrilo (homopolímero) sino que puede ser cualquier miembro del grupo consistente en aquellos polímeros, polímeros mixtos y polímeros bloque, compuestos de acrilonitrilo y por lo menos un monómero de tipo monoetilénico copolimerizable con el mismo y que contiene más del 85% en peso de acrilonitrilo. Además, es necesario que estos polímeros contengan grupos ácidos que pueden actuar como lugares de tñido para los tintes catiónicos.

15. 20. Los monómeros de tipo monoetilénico copolimerizables con acrilonitrilo comprenden, por ejemplo, ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico, acetato de vinilo, estireno, cloruro de vinilo, metacrilonitrilo, etc., ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido sulfónico-estireno, etc. y las sales de los mismos.

25. 30. Las sales metálicas multivalentes que pueden emplearse en el procedimiento del invento comprenden, por ejemplo, sales inorgánicas tales como los nitratos, sulfatos, cloruros, etc. de metales alcalinotérreos, co-



5. mo son el magnesio, calcio, bario, etc. de metales de transición como son el cromo, cinc, cobalto, niquel, etc., o de aquellos otros metales tales como aluminio, estaño, plomo, etc., así como las sales de dichos metales y ácidos orgánicos, entendiéndose que dichas sales deben ser solubles en agua.

10. A continuación se describe adicionalmente el invento mediante el ejemplo siguiente, en el que todos los porcentajes se dan en peso y del que las pruebas del teñido y medidas de amarillez se realizaron de la siguiente manera:

Prueba de teñido:

Tinte - Sevron 4G rojo brillante
(E.I. DuPont de Nemours & Co)

15. Se tifieron muestras en un baño compuesto de una cantidad apropiada de Svron 4G rojo brillante (E.I. duPont de Nemours & Co), 1% de ácido acético y 3% de acetato sódico por peso de fibra en una proporción de baño de 100:1 y a una temperatura del baño de 98°C. El agotamiento de tinte se determino de una forma colorimétrica basada en el líquido residual.

Medida de amarillez:

25. El porcentaje de reflectancia de las fibra alineadas en longitudes de ondas de 453, 553 y 595 mμ se determinaron mediante un espectrofotómetro empleando la placa de óxido de magnesio como referencia, calculándose la amarillez de las fibras de acuerdo con la fórmula siguiente:

$$\text{Amarillez} = \frac{R_{595} - R_{453}}{R_{553}} \times 100$$

30. en la que R₄₅₃, R₅₅₃ y R₅₉₅ son el porcentaje de re -

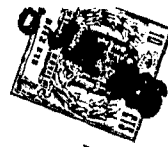


5. reflectancia en longitudes de onda de 453, 553 y 595 m^μ respectivamente. Para determinar la estabilidad de la blancura, se hirvieron muestras de fibra orgánica y muestras de fibras decolorada con clorito en agua potable (agua del grifo) durante 30 minutos y se compararon las muestras antes y después de la ebullición para determinar su grado de amarillez.

Ejemplo I

10. Se hiló una solución de tiocianato de sodio de un copolímero compuesto de un 90% de acrilonitrilo y un 10% de metilacrilato polimerizado en presencia de un catalizador de reducción-oxidación de clorato de sodio y sulfito de sodio, en una solución acuosa diluida de tiocianato de sodio. Después de lavado, se extractó el filamento con un disolvente y el filamento gelificado húmedo resultante se sumergió en una solución acuosa de nitrato de aluminio [(A) 0,001 mol/litro, pH 2, (B) 0,001 mol/litro, pH 4, (C) 0,01 mol/litro, pH 2, (D) 0,01 mol/litro, pH 4] o (E) una solución acuosa ácida (pH3) de ácido nítrico, durante 15 segundos a temperatura ambiente. Después se estiró el filamento al calor y se le sometió a tratamiento térmico. Finalmente se secó el filamento.

<u>Tratamiento del gel</u>	<u>Adsorción de tinte (%)</u>			<u>Filamento crudo</u>	<u>Amarillez</u>		
	<u>10 min</u>	<u>30 min</u>	<u>60 min</u>		<u>Ebullición</u>	<u>Decoloración</u>	<u>Ebullición después de la decoloración</u>
A 0,001 mol/litro de nitrato de aluminio pH 2	91.3	99.3	99.5	4.0	7.9	3.2	11.9
B 0,001 mol/litro de nitrato de aluminio pH 4	66.0	98.3	99.5	4.3	7.4	2.8	8.6



C	0.01 mol/litro de nitrato de aluminio pH 2	66.8	98.3	99.4	4.0	6.4	2.3	9.5
D	0.01 mol/litro de nitrato de aluminio pH 4	64.1	92.4	99.3	3.2	6.2	1.6	8.8
E	Acido nítrico pH 3	96.7	99.5	99.5	7.4	9.8	2.0	15.8

(concentración del tinte en el baño: 4% por peso de fibra).

Ejemplo 2

Se hiló un copolímero compuesto del 90% de acrilonitrilo, 10% de metilacrilato y menos de un 1% de ácido metacrílico, del mismo modo que en el Ejemplo 1. El filamento gelificado resultante se sumergió en una solución acuosa de nitrato de aluminio (Muestra A, 0,0013 mol/litro, pH 3; muestra B, 0,013 mol/litro, pH 3) o una solución acuosa (pH 3) de ácido nítrico a temperatura ambiente durante 15 segundos. Entonces se estiró el filamento al calor, se le sometió a tratamiento térmico y se secó como en el Ejemplo 1. Después de haber sido tratado en una solución acuosa de nitrato de aluminio, el filamento había mejorado el efecto retardante y la estabilidad de blancura.

<u>Tratamiento del gel</u>	<u>Adsorción de tinte (%)</u>		<u>Amarillez.</u>	
	<u>15 min</u>	<u>60 min</u>	<u>Filamento crudo</u>	<u>Ebulli- ción</u>
A 0,0013 mol/litro de nitrato de aluminio pH 3	42.8	85.7	2.0	4.7
B 0,013 mol/litro de nitrato de aluminio pH 3	35.0	71.8	1.2	3.8
C Acido nítrico pH 3	93.4	99.6	7.2	10.2

327596



(concentración en el baño de tinte: 4% por peso de fibra).

Ejemplo 3

Se hiló de la misma forma que en el Ejemplo 1 un copolímero compuesto del 90% de acrilonitrilo, 10% de metilacrilato y menos del 1% de sulfonato metacrílico. El filamento gelificado resultante se trató con una solución acuosa de nitrato de aluminio (Muestra A: 0,001 mol/litro, pH 3; muestra B: 0,01 mol/litro, pH 3; muestra C: 0,1 mol/litro, pH 3) o una solución acuosa (pH 3) de ácido nítrico como en el Ejemplo 1. Entonces se sometió el filamento a pos tratamiento.

<u>Tratamiento del gal</u>	<u>Adsorción de tinte (%)</u>			<u>Amarillez</u>	
	<u>10 min</u>	<u>30 min</u>	<u>60 min</u>	<u>Filamento crudo</u>	<u>Ebullición</u>
A 0,001 mol/litro nitrato de aluminio pH 3	63.1	98.4	99.5	3.2	7.6
B 0,01 mol/litro nitrato de aluminio pH 3	50.0	95.2	99.6	3.6	6.3
C 0,1 mol/litro nitrato de aluminio pH 3	43.7	87.6	99.0	3.3	6.2
D Acido nítrico pH 3	97.1	99.8	99.8	3,2	11.6

(concentración de tinte en el baño: 4% por peso de fibra).

Se observó que tanto el efecto retardante como la estabilidad de blancura habían mejorado.

Ejemplo 4

Cada muestra del filamento gelificado hi-

327596



lado con un copolímero similar al empleado en el Ejemplo 1 se trató con una solución acuosa de nitrato de cinc (Muestra A: 0,01 mol/litro, pH 2; muestra B: 0,01 mol/litro pH4) o una solución acuosa (pH 3) de ácido nítrico en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. Entonces se estiró el filamento al calor y se sometió a postratamiento.

Tratamiento del gel	Adsorción de tinte (%)			Amarillez			
	10 min	30 min	60 min	Fila cruda	Ebullición	Decoloración	Ebullición después de la decoloración
A nitrato de cinc 0,1 mol/litro pH 2	65.9	95.9	98.8	5.6	8.4	1.9	11.5
B Nitrato de cinc 0,1 mol/litro pH 4	61.0	91.1	98.8	12.3	13.0	2.0	14.4
C Acido nítrico pH 3	95.3	99.4	99.5	5.8	10.1	2.3	15.3

(tinte: 2% por peso de fibra).

El filamento tratado con una solución acuosa de nitrato de cinc sufrió una pérdida en la estabilidad de blancura a altas concentraciones. Así, supone una ventaja elegir valores mas bajos de pH. La muestra A resultó mejor que la muestra C con relación a efecto retardante y estabilidad de blancura.

Ejemplo 5

Unas muestras del filamento hilado con un copolímero similar al empleado en el Ejemplo 1, estirado al calor, y postratado, se trataron con una solución acuosa de (A) nitrato de aluminio (0,03 moles/litro, pH3) (B) nitrato de cinc (0,03 mol/litro, pH3), respectivamente, a una temperatura de 98°C durante 40 minutos. A continuación se resumen los resultados de las pruebas

- 10 -
327596

6 JUN 1956



de teñido de estas muestras. A pesar de que se observó un ligero desvanecimiento en las muestras A y B, el tono en sí no se vió afectado.

<u>Muestra</u>	<u>Condiciones de Tratamiento</u>	<u>Adsorción de tinte (%)</u>		
		<u>10 min</u>	<u>30 min</u>	<u>60 min</u>
A	0,03 mol/l. nitrato de aluminio pH 3	59,6	98,7	99,3
B	0,03 mol/l nitrato de cinc pH 3	43,4	78,6	97,4
C	Referencia	93,1	99,1	99,4

(tinte : 2% por peso de fibra).

5. Ejemplo 6

Unas muestras del filamento hilado con un copolímero similar al empleado en el Ejemplo 1, estirado al calor y postratado, se trataron con una solución acuosa (0,01 mol/litro) nitrato de sodio, nitrato de potasio, nitrato de calcio, cloruro de bario, nitrato de níquel y sulfato de aluminio, respectivamente, a la temperatura de 100°C durante 30 minutos. A pesar de que no se observó efecto retardante con las muestras tratadas con nitrato de sodio y nitrato de potasio respectivamente, las demás sales metálicas multivalentes mostraron un efecto retardante visible.

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, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por diez años en España sobre: " Procedimiento para el tratamiento de



fibras sintéticas", caracterizandose por lo siguiente:

- 1.- Procedimiento para el tratamiento de fibras sintéticas, del tipo que son hiladas partiendo de un polímero de acrilonitrilo, especialmente indicado para retardar la capacidad de adsorción de tinte de las mismas mediante tintes catiónicos, caracterizandose porque comprende el sumergir dichas fibras en una solución acuosa de una sal metálica multivalente soluble en agua.
5. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha solución acuosa tiene una concentración de sal del orden de 0,0001 mol/litro a 0,1 mol/litro.
10. 3.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha solución acuosa se mantiene a un pH del orden de 2 a 4.
15. 4.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque dichas fibras se sumergen en la citada solución acuosa después de la hilatura mientras se encuentran aún en estado de gel húmedo.
20. 5.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha sal metálica multivalente es nitrato de aluminio.
25. 6.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha sal metálica multivalente es nitrato de cinc.
30. 7.- "Procedimiento para el tratamiento de fibras sintéticas", tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,
AMERICAN CYANAMID COMPANY,

-6 JUN 1958
J. GOMEZ ACEBO Y CAJOLLI
Firmado A. GARCIA BRAVO