

332337



PATENTE DE INVENCION
Your Case No.20.756.

Memoria Descriptiva
sobre

"PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE FIBRAS DE POLIMEROS
DE ACRILONITRILO".

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

Esta invención se relaciona con el trata-
miento de polímeros de acrilonitrilo a fin de hacer
a la fibra o plástico producidos con tal polímero re-
sistentes a la decoloración que pudiera ser causada
5. por el calor. Más particularmente, la invención se ca-



racteriza por el tratamiento de la fibra o plástico de polímero de acrilonitrilo mientras se encuentra en el estado del gel húmedo, con una sal soluble de un metal alcalino-térreo, tal como magnesio, bario, calcio o berilo para reducir al mínimo la decoloración de dicha fibra o plástico tras el subsiguiente tratamiento térmico.

5. Por "polímero de acrilonitrilo" se entiende una composición polímera que contiene un promedio del 70 % por lo menos, aproximadamente, de acrilonitrilo en las moléculas polímeras. El resto de las moléculas polímeras puede contener un promedio de hasta un 30% aproximadamente de materiales etilénicamente insaturados, como es bien sabido en el arte.

15. Es sabido comúnmente que la fibra o plástico producidos a partir de polímero de acrilonitrilo asumen una tonalidad amarillenta cuando se tratan térmicamente a elevadas temperaturas.

20. Se ha descubierto ahora que la desventaja antes mencionada se reduce sustancialmente añadiendo al polímero de acrilonitrilo, mientras se encuentra en estado del gel húmedo, un compuesto soluble de un metal alcalino-terreo. Preferiblemente, tal compuesto se añade como solución a la fibra de gel húmedo, cuya solución puede servir también para lavar de tal fibra gran parte del disolvente para el polímero de acrilonitrilo, que todavía permanece en el mismo, desde la anterior operación de hilado de la fibra.

25. Es importante que la sal metálica alcalino-terrea sea suficientemente soluble en un disolvente adecuado, cuyo disolvente no lo sea para el polímero de acri-

30.



- lonitrilo en gel húmedo en la concentración deseada.
- Por razones económicas, el agua es el disolvente generalmente preferido. Así, pueden emplearse en soluciones acuosas sales tales como bromuro, cloruro, fluoruro,
5. nitrato y sulfato de berilo y fluoruro de berilo y sodio; acetato de magnesio, sales complejas de amonio, y bicarbonato, bisulfato, bromuro, cloruro, formato yoduro, nitrato, fosfito, sulfato, tiocianato y tiosulfato amónicos; acetato, borato, bromuro, clorato, cloruro,
10. formato, nitrato, nitrito, silicofluoruro y tiosulfato de estroncio; y acetato, borato, bromuro, clorato, cloruro, hidróxido, yoduro, nitrato y tiocianato de bario, o mezclas de tales sales. Asimismo, estas sales, como otras sales de los metales alcalino-terreos, pueden emplearse en soluciones acuosas ácidas, tales como sulfato cálcico, en solución acuosa acidificada de tiosulfato sódico.
- 15.

- En los diversos procedimientos de preparación de fibras de acrilonitrilo por métodos conocidos
20. de hilado en húmedo, en seco o en semifusión, el polímero de acrilonitrilo, disuelto en un adecuado disolvente para tal polímero, tal como dimetilformamida, sulfóxido dimetílico, soluciones acuosas concentradas de tiocianatos o cloruro de cinc, se extrusiona a un adecuado
25. medio coagulante para formar una fibra gelificada que es luego lavada con agua o una solución acuosa diluida de tal disolvente del polímero, para separar disolvente de la misma. En la realización de la presente invención, tal fibra gelificada húmeda es tratada con una solución
30. de la sal metálica alcalina antes de la subsiguiente



deshidratación de tal fibra y hundimiento de la estructura fibrosa. Un modo especialmente conveniente de la aplicación de este tratamiento se realiza en el licor de lavado empleado para lavar el disolvente del polímero de gel húmedo.

5.

La sal metálica alcalino-térrea ha de hallarse presente en la fibra en una cantidad efectiva para reducir la decoloración del polímero de acrilonitrilo cuando se expone a elevada temperatura. Esto requiere ordinariamente del 0,005 al 0,200 % y preferiblemente del 0,025 al 0,080%, sobre el peso de la fibra, de sal metálica alcalino-térrea presente en la fibra objeto de protección. Cuando se aplica dicha sal metálica alcalino-térrea al licor de lavado utilizado para lavar el disolvente del polímero del gel húmedo, dicha sal se emplea ordinariamente como solución en agua del 0,001 al 5,0 % y preferiblemente del 0,01 al 0,2%, a un pH de 2 a 9 y preferiblemente de 4 a 6, a una temperatura comprendida entre la descongelación y ebullición y convenientemente a temperatura ambiente.

10.

15.

20.

Para una comprensión más clara de esta invención, se hará referencia a los siguientes ejemplos ilustrativos de versiones actualmente preferidas de la misma, en los cuales todas las partes son en peso salvo indicación en contrario. En todos los ejemplos, se hiló en húmedo un copolímero del 90% de acrilonitrilo y el 10% de metacrilato de metilo, aproximadamente, a partir de una solución acuosa concentrada de tiocianato sódico, en un baño coagulante frío de tiocianato sódico acuoso y diluido, para producir una estopa de fibras gelificadas en hú-

25.

30.

medo, cuyas estopa se trató luego de acuerdo con cada ejemplo.



Ejemplo I

- Se lavó continuamente una estopa recién formada de fibras gelificadas en húmedo, con una solución acuosa diluida (0,082 N) de cada una de las siguientes sales metálicas alcalino-térreas, a un pH de 3,0. Después de la deshidratación y hundimiento de la estructura fibrosa gelificada en húmedo, de cada estopa así tratada,
5. se ensayaron las fibras secas en cuanto a estabilidad térmica, exponiéndolas a aire caliente a 170°C aproximadamente, en un horno del tipo de convección. Se efectuaron mediciones de amarillez y brillo en las fibras
10. (a) antes del tratamiento térmico, (b) después de una exposición de 15 minutos a aire a 170°C y (c) después
15. de 30 minutos de exposición a aire a 170°C, cuyas mediciones se indican en la siguiente tabla.

Tabla I

20.	<u>Sal usada</u>	<u>Inicial</u>		<u>Después de 15 min.</u>		<u>Después de 30 min.</u>	
		<u>Ȳ</u>	<u>B̄</u>	<u>Ȳ</u>	<u>B̄</u>	<u>Ȳ</u>	<u>B̄</u>
	Ninguna	0.049	74	0.350	58	0.471	56
	MgSO ₄	0.056	71	0.155	-	0.202	-
	BaCl ₂	0.054	73	0.118	71	0.184	69
	BeSO ₄	0.088	66	0.199	61	0.290	61
25.	CaSO ₄	0.056	68	0.213	-	0.266	-

Ȳ y B̄ son mediciones de amarillez y brillo, respectivamente, determinadas mediante el uso del "Ojo Cromático", instrumento de medición construido y vendido por Instrument Development Laboratories, Inc. de Attleboro (Massachusetts). Tanto Ȳ como B̄ se obtienen a par-

30.

tir de lecturas duodiales que comparan la muestra con el patrón de vitrolita usado para estos ensayos, mediante las siguientes fórmulas:

$$Y = \frac{0.9747X - 0.9709Z}{Y} \quad y$$



5. $B = 0.8701Y$

en las que X, Y y Z son las lecturas duodiales que usan los filtros X (ámbar), Y (verde) y Z (azul), respectivamente.

10. Por la anterior tabla, es evidente la gran capacidad estabilizadora de las sales metálicas alcalinas y especialmente del sulfato magnésico y cloruro bórico.

Ejemplo II

15. Una estopa continua de fibras gelificadas húmedas recién formadas, fué (a) lavada en un aparato de serpentín, (b) deshidratada y hundida en una atmósfera húmeda y caliente y (c) relajada en un ambiente de aire calentado. Se añadió al aparato de lavado de serpentín sulfato magnésico para producir aproximadamente una solución al 0,1 % de dicho sulfato, cuya adición se realizó en la quinta sección desde donde entró la estopa. El pH se ajustó en 3,5 aproximadamente, con ácido sulfúrico 0,1 N. Para mantener estas condiciones, se añadió dosificada y continuamente una solución acuosa de sulfato magnésico al 3 % a esta sección del serpentín y se efectuaron ajustes del pH manualmente mediante adiciones de ácido sulfúrico, en la medida necesaria. En la tabla II, se comparan los valores de amarillez y brillo de la estopa así tratada,

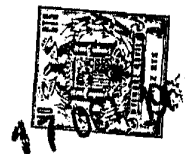
20.

25.

30. idénticamente, pero sin la adición de sulfato magnésico.

T A B L A II
Fibra sin tratar Fibra tratada con Mg⁺⁺

	Amarillez (\bar{Y})	0.168	0.122
	Brillo (\bar{B})	60	58
5.	Capacidad de teñido básica	75	81
	Capacidad de teñido dispersa	75	86



10. Asi, se ve que el tratamiento con sulfato magnésico produjo una fibra menos amarilleada, de comparable brillo y de superiores capacidades de teñidos básico y disperso, en comparación con el control.

EJEMPLO III

15. Se realizaron ensayos adicionales de igual manera que el ejemplo II, usando diferentes concentraciones de sulfato magnésico y diferentes acideces en el aparato de lavado de serpentín y con la adición de pulverizados de agua después del aparato de lavado de serpentín, para evitar el arrastre de un excesivo sulfato magnésico al resto del procedimiento. En la ta-

20. bla III, se indican los resultados de esta serie de ensayos y se comparan con los resultados obtenidos sobre fibras sin tratar.

T A B L A III

Ensayo	<u>0</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
25. Concentración en MgSO ₄	0	0.95%	0.55%	0.55%	0.51 %
pH	5.5	3.6	3.5	5.5	7.1
Amarillez (\bar{Y})	0.153	0.142	0.088	0.115	0.117
Brillo (\bar{B}) ^I	57	56	63	61	61

30. Asi, se ve que la concentración inferior de



sulfato magnésico, del 0,5% aproximadamente, fue más eficaz en cuanto a evitar la amarillez y mantener el brillo de estas fibras, con relación a la concentración superior del 1% aproximadamente. Asimismo, un pH más ácido de 3,5 produjo una mejor protección contra la amarillez que pH menos ácidos, de 5,5 y 7,1. Sin embargo, todos los ensayos mostraron una mejora sobre el control en el que no se añadió ningún sulfato magnésico.

10.

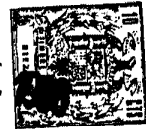
N O T A

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. También ha de señalarse que el presente invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Norteamérica con fecha y número siguientes: 18 de octubre de 1.965, nº Ser.No.497.526, acogiéndose por lo tanto a los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: Procedimiento de producción de fibras de polímeros de acrilonitrilo; caracterizados por lo siguiente:

1.- Procedimiento de producción de fibras de polímeros de acrilonitrilo, que incluye la extrusión de tal polímero a un medio coagulante y su lavado con un líquido acuoso para formar fibras gelificadas húmedas, caracterizado porque comprende tratar tales fibras

30.

17 OCT.



gelificadas húmedas con una solución acuosa de una sal metálica alcalino-térrea, para hacerlas más resistentes a la decoloración por el calor.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha solución acuosa tiene un pH inferior a 7,5 aproximadamente.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha sal es un compuesto soluble de magnesio, bario o calcio.

10. 4.- Procedimiento de producción de fibras de polímeros de acrilonitrilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 9 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15.

Madrid,

17 OCT. 1938

AMERICAN CYANAMID COMPANY;

J. GOMEZ ACEBO Y MODET

De P. Pérez de E. Hernández Ruiz