

P.- 35.781

Pos-11266 Asahi



343038

**Memoria descriptiva**

**para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION EN ESPAÑA por 10 años**

**a nombre de ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA**

**entidad / de nacionalidad japonesa**

**con domicilio en 25-1-Dojimahamadori-1-chome, Kita-ku,  
Osaka, Japón**

**por: "UN METODO DE PRODUCIR FIBRAS ACRILICAS" (Clase Inter-  
nacional D01f)**

11.9.67.



Concerniendo a la producción de fibras acrílicas con excelente calidad, se ha inventado un método de producción comercial que consiste en disolver un polímero de acrilonitrilo a 50°C en ácido nítrico concentrado, a partir del cual se ha eliminado, en la mayor cantidad posible, el ácido nitroso, mantener la solución resultante a la misma temperatura, extruir la solución en ácido nítrico diluído a una temperatura más baja, para formar de esta manera filamentos coagulados, y lavar y después esti  
5 rar en caliente los filamentos.  
10

El presente invento se refiere a una mejora del método antes mencionado para producir fibras acrílicas (denominado en lo que sigue "método del ácido nítrico"), que comprende emplear un polímero ternario que contiene acrilonitrilo, ácido metalilsulfónico y acrilato o metacrilato de metilo, y preparar las fibras bajo unas condiciones estrictamente limitadas, con la finalidad de obtener unas fibras con excelente aptitud para ser teñidas, excelente estabilidad térmica y excelente tacto, así como las otras propiedades físicas.  
15  
20

En el presente invento, las condiciones para la hilatura se seleccionan de la siguiente manera, por las razones seguidamente mencionadas: un polímero de acrilonitrilo es disuelto en ácido nítrico al 65-75%, que ha sido purificado de manera que el contenido de ácido nitroso fuese inferior a 0,0005%, a una concentración de al menos 800 poises por debajo de 50°C.; la solución resultante es mantenida por debajo de 50°C y después es extruída en ácido nítrico al 28-40% por debajo de 50°C, para coagular de esta manera la solución a la forma de filamentos; y los  
25  
30

11.9.67.



filamentos resultantes son lavados y después estirados en caliente.

5 Ha sido bien conocido que las fibras de poliacrilonitrilo tienen superiores propiedades físicas, pero tienen la desventaja de que son difíciles de teñir de oscuro con cualquier clase de colorante. Concerniendo al teñido de fibras de poliacrilonitrilo, se han propuesto hasta ahora diversos métodos, tales con el método del ión cobre, en el que se forman sales complejas en presencia del ión cobre entre las moléculas del colorante ácido y los grupos nitrilo, formando afinidad entre ellos, y el método de tratamiento con álcalis en el que una parte de los grupos nitrilo de la superficie de las fibras es convertida en grupos de ácido carboxílico con un álcali, de manera que las fibras pueden ser teñidas con colorantes básicos. En ambos métodos, sin embargo, el tono o matiz de las fibras después de teñir es mate. En el último método, las fibras adolecían de una considerable descoloración durante el tratamiento con álcalis, y es difícil, desde el punto de vista práctico, controlar la cantidad de ácido carboxílico formado, y por lo tanto no se puede esperar la producción de las fibras con una aptitud constante para ser teñidas. Además de este hecho, las fibras de poliacrilonitrilo tratadas intencionalmente con un álcali tienen defectos por su inferior estabilidad térmica y un apreciable cambio de color después del tratamiento térmico, en el último tratamiento o transformación.

10

15

20

25

30 Para superar estas dificultades, se ha efectuado un intento o ensayo, en el cual la afinidad para los colorantes es aumentada por la utilización de un copo  
11.9.67.

26 SEP



límero preparado por copolimerización de acrilonitrilo con otros monómeros que tienen afinidad para los colorantes, tales como vinilpiridinas, ácido itacónico, ácido acrílico, etc. en una cantidad tal que se puede evitar el cambio de propiedades físicas de las fibras resultantes de poliacrilonitrilo en un grado razonable. Sin embargo, desde el punto de vista práctico, las fibras producidas a partir de dichos copolímeros son marcadamente inferiores a las fibras de poliacrilonitrilo en su estabilidad térmica. Por ejemplo, las fibras producidas por el método del ácido nítrico que se emplea en el presente invento, utilizando un copolímero binario de acrilonitrilo y 4% de ácido acrílico o itacónico, dan un excelente grado de blancura sólo cuando la temperatura en cada uno de los tratamientos u operaciones, por ejemplo en el secador, se mantiene baja (entre aproximadamente 50 y 70°C), pero el grado de blancura disminuye hasta 83, basado en el grado de blancura del caso anterior, tomado como 100, cuando la temperatura es mantenida en aproximadamente 100°C.

Se ha encontrado, a partir de los resultados de la extensa investigación de los inventores, que los copolímeros de acrilonitrilo y un monómero que tiene grupos de ácido sulfónico son muy superiores en su estabilidad térmica, comparados con los copolímeros de acrilonitrilo y un monómero que contiene grupos de ácido carboxílico, tal como ácido itacónico, acrílico y otros ácidos. Por ejemplo, el grado de blancura de fibras de copolímeros de acrilonitrilo que contienen 4% de ácido metalilsulfónico no cambia de ninguna manera por tratamiento térmico a 100°C, pero cambia ligeramente por tratamiento térmico a

30  
11.9.67.



120°C, a saber hasta 98, basado en el grado original de blancura, tomado como 100.

En cuanto a la aptitud para ser teñidas de las fibras producidas por el método del ácido nítrico, el copolímero que contiene grupos de ácido sulfónico tiene una aptitud para ser teñido notablemente aumentada, comparado con las fibras producidas de forma similar utilizando poli-  
5 acrilonitrilo. Esta eficacia parece que está basada en las mismas razones que se describen en las memorias de la publicación de patente japonesa SHO 33-5847, de la patente  
10 británica nº 801.420, y de la patente USA nº 2.601.256.

De acuerdo con las investigaciones de los inventores, el colorante es adsorbido sólo cerca de la piel o envolvente de las fibras, tal como se puede observar en la sección transversal de las fibras teñidas, cuando el  
15 contenido del monómero que contiene ácido sulfónico es menor de 2,1%. Sin embargo, se observa que el colorante es adsorbido incluso hasta el centro de las fibras cuando el contenido de monómero que contiene ácido sulfónico es  
20 mayor de 3,0%. Las fibras que son teñidas con facilidad sólo cerca de la envolvente o piel no pueden ser teñidas uniformemente en un matiz claro, y éste es un factor para producir un teñido no uniforme. Este es uno de los mayores defectos desde el punto de vista práctico. También,  
25 por la simple razón de que el monómero que contiene ácido sulfónico es hidrofílico, aparece gradualmente un deterioro de las propiedades físicas en húmedo de las fibras con el aumento del contenido del grupo de ácido sulfónico. Es to es contrario a la idea, aceptada generalmente, de que  
30 las fibras sintéticas tienen superiores propiedades en hú

11.9.67.



medo comparadas con las fibras naturales, y ésto no es deseable ya que se pierde una de las características o aspectos de las fibras sintéticas. Además de ésto, el cambio de las propiedades físicas en húmedo origina algunos defectos significativos en el tratamiento térmico en húmedo, por ejemplo en el procedimiento de teñido, y ésto puede causar adicionalmente algunos cambios significativos y desfavorables en las propiedades físicas de las fibras, después del tratamiento térmico en húmedo.

Estos fenómenos pueden ser expresados generalmente por palabras muy abstractas, "falta de firmeza y mal tacto de las fibras", o más cuantitativamente por "mala adaptabilidad". La adaptabilidad se refiere a la forma de la curva de esfuerzos y deformaciones, y es una definición del cambio de adaptabilidad, dependiendo del alargamiento. La adaptabilidad es definida como "alargamiento dividido por resistencia a la tracción, expresada en  $\text{kg}/\text{cm}^2$ ". En la ley de Hooke, en que la curva de esfuerzos y deformaciones es recta, todos los valores de alargamiento sobre la línea tienen la misma adaptabilidad, es decir que el cambio en la adaptabilidad, dependiendo del alargamiento, es de 0. Por otra parte, una de las propiedades más importantes de la lana es el cambio de adaptabilidad hacia valores más altos según se deforma gradualmente. Estas propiedades parecen causar el tacto resistente y denso de la lana, y pueden ser mostradas por las mediciones del cambio de adaptabilidad, y pueden ser expresadas por un valor medio dentro del margen de alargamiento de 5 a 10%. Pueden ser calculadas a partir de la siguiente ecuación:

11.9.67.

- 6 - 343038



$$\text{Adaptabilidad} = \frac{1}{5} \left( \frac{10}{\text{resistencia a la tracción con alargamiento de 10\%}} - \frac{5}{\text{resistencia a la tracción con alargamiento de 5\%}} \right)$$

5 La curva de esfuerzos y deformaciones de la lana consta de dos porciones claramente diferentes, a saber (A) la porción inicial en que la resistencia contra la deformación es comparativamente grande, y (B) la última porción en que la resistencia disminuye rápidamente con regularidad. Esta es la razón por la cual la lana proporciona un tacto suave y adaptable cuando es comprimida fuertemente con la mano.

10 Los resultados de mediciones de las adaptabilidades de las fibras hechas con un copolímero binario de acrilonitrilo y ácido metalilsulfónico, así como de una fibra hecha de poliacrilonitrilo, están mostrados en la tabla I.

TABLA I

20	Contenido de ácido metalilsulfónico (% en peso)	Adaptabilidades	
		en húmedo	en seco
	0	0,51	0,51
	1	0,54	0,53
	2	0,60	0,57
	3	0,67	0,61
25	4	0,73	0,63
	5	0,81	0,70
	6	0,90	0,73

30 Tal como se observa en la tabla I, las adaptabilidades cambian significativamente de acuerdo con el con

11.9.67.



tenido de ácido metalilsulfónico. Especialmente, es notable el cambio en húmedo. Además, el aumento del contenido de ácido metalilsulfónico aumenta la diferencia entre las contracciones en seco y en húmedo de las fibras. La diferencia entre las contracciones en seco y en húmedo significa que la fibra se alarga cuando está húmeda, y se contrae cuando está seca, lo cual es una propiedad indeseable desde el punto de vista práctico. Los resultados son los mostrados en la tabla II.

10

TABLA II

Contenido de ácido metalilsulfónico (%)	Diferencia entre las contracciones en seco y en húmedo
0	0,64
0,5	0,78
1,0	0,99
1,5	1,53
2,0	2,21
3,0	2,97

15

20

Tal como se ha mencionado anteriormente, las fibras hechas de un copolímero de acrilonitrilo y ácido metalilsulfónico tienen buena aptitud para ser teñidas. Sin embargo, las fibras necesitan al menos 3% (en peso) de ácido metalilsulfónico en el copolímero para ser teñidas hasta el centro, y no simplemente alrededor de la envoltura o piel. Las fibras que contienen más de 3% de ácido metalilsulfónico poseen defectos, tales como una adaptabilidad demasiado grande, especialmente cuando están húmedas, y una diferencia demasiado grande entre las contracciones en seco y en húmedo. Estos hechos significan que

25

30

11.9.67.



los copolímeros binarios de acrilonitrilo y ácido metalil sulfónico no pueden producir fibras completamente satisfactorias. Además, las fibras hechas con dichos copolímeros binarios tienen un defecto definitivo, a saber la fragilidad de las fibras. Hablando concretamente del término expresado simplemente por "fragilidad", las fibras se fibrilan en sus pliegues o dobleces cuando son dobladas y comprimidas por una fuerza intensa, por ejemplo cuando son sometidas a tratamiento en una máquina rizadora del tipo de rodillos para proporcionar los rizos a la fibra. En un caso extremo, una parte de la porción doblada de la fibra se rompe, dando lugar a un estado similar al de las ramas de un árbol.

Un ejemplo de los numerosos copolímeros binarios con los que han trabajado los inventores, es un copolímero binario que consiste en acrilonitrilo y acrilato o metacrilato de metilo, y el defecto más importante de las fibras hechas con dichos copolímeros es la mala aptitud para ser teñidas. Por ejemplo, la aptitud para ser teñidas de las fibras hechas con un copolímero binario de acrilonitrilo y acrilato de metilo, incluso cuando el contenido del último es de 7%, es sólo de 15, basado en la aptitud para ser teñidas de las fibras hechas con un copolímero de acrilonitrilo y 5% de ácido metalilsulfónico, tomada como 100. Dichas fibras no pueden ser teñidas en un matiz oscuro. También, las fibras hechas con este copolímero binario tienen malas adaptabilidades. Este hecho puede ser comprobado fácilmente a partir de los resultados de la tabla III, que muestra las mediciones sobre fibras producidas por el método del ácido nítrico utilizando los

11.9.67.



polímeros binarios de acrilonitrilo y metacrilato de metilo.

TABLA III

5	Contenido de metacrilato de metilo (%)	Adaptabilidades	
		en seco	en húmedo
	0	0,51	0,51
	1	0,52	0,52
	2	0,55	0,55
	3	0,59	0,60
10	4	0,61	0,63
	5	0,65	0,67
	6	0,70	0,75
	7	0,75	0,78
	8	0,81	0,84
15	9	0,88	0,95

Tal como se observa en la tabla III, el aumento del contenido de metacrilato de metilo en el polímero binario disminuye subsiguientemente la adaptabilidad. Sin embargo, las diferencias entre las adaptabilidades en húmedo y en seco son bastante pequeñas, comparadas con las de la tabla I, obtenidas con relación a los copolímeros binarios de acrilonitrilo y ácido metalisulfónico. Esta es una de las ventajas. Al mismo tiempo, la velocidad de cambio de adaptabilidad por el calor es claramente inferior a la del polímero binario que contiene ácido metalilsulfónico. Por ejemplo, las adaptabilidades en húmedo del copolímero que contiene 8% de ácido metalilsulfónico son de 0,98 a la temperatura ambiente, de 0,99 a 80°C. y de 1,02 a 100°C, mientras que las del copolímero que contiene 8% de metacri

30  
11.9.67.

343038



lato de metilo son de 0,84 a la temperatura ambiente, 0,99 a 80°C y 1,11 a 100°C. Dicho cambio de propiedades físicas es desfavorable y causa diversas clases de perturbaciones inesperadas en el tratamiento; ya que las fibras acrílicas son sometidas frecuentemente a tratamiento térmico en las proximidades de 100°C, en el curso del tratamiento.

Los inventores han realizado una amplia investigación sobre copolímeros binarios y ternarios, que pueden ser hilados por el método del ácido nítrico, para obtener fibras acrílicas que tienen buenas características, tales como buena aptitud para ser teñidas, pequeños cambios de propiedades físicas entre el estado húmedo y el seco, fragilidad mejorada, que no originan perturbaciones en los tratamientos, por ejemplo en el rizado, y ningún cambio térmicamente irreversible de las propiedades físicas.

En consecuencia, se ha descubierto que estas condiciones se satisfacen sólo cuando se emplea un copolímero ternario de acrilonitrilo que contiene ácido metalilsulfónico y metacrilato o acrilato de metilo, con la condición de que el contenido de ácido metalilsulfónico en el copolímero sea no menor que 0,2% y no mayor que 0,7%, y el contenido total de los comonomeros, es decir ácido metalilsulfónico más acrilato o metacrilato de metilo, sea de 6 a 9%.

Por ejemplo, los copolímeros ternarios que contienen acrilonitrilo, ácido metalilsulfónico y ácido itacónico, que también tiene un grupo ácido y se utiliza en lugar del metacrilato de metilo, daban resultados satisfac

30  
11.9.67.



torios en lo que concierne al cambio de adaptabilidades a la temperatura ambiente y otras temperaturas, pero no eran satisfactorios en cuanto a las propiedades térmicas, la fragilidad y otras. De forma bastante sorprendente, los polímeros ternarios producidos por la utilización de otros comonomeros que contienen grupos de ácido sulfónico, tales como ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido aliloxietilsulfónico, ácido metaliloxietilsulfónico, ácido aliloxipropanosulfónico, ácido aliltioetilsulfónico, ácido aliltiopropanosulfónico, ácido para-estirenosulfónico, y similares, en lugar del ácido metalilsulfónico, no poseen las ventajas antes mencionadas.

Seguidamente, se explicará como las fibras producidas por el método del ácido nítrico, utilizando el polímero ternario antes mencionado, eliminan los defectos de los copolímeros de acrilonitrilo y ácido metalilsulfónico y de acrilonitrilo y acrilato o metacrilato de metilo, y como retienen las ventajas de estos copolímeros, comunicando a las fibras algunas otras propiedades deseables.

Como ilustración, se muestran en la tabla IV los cambios de aptitud para ser teñidas, adaptabilidad, diferencia entre los alargamientos en seco y en húmedo, y fragilidad de las fibras hechas con los copolímeros ternarios que contienen 7% de metacrilato de metilo y diversas cantidades de ácido metalilsulfónico.

343038

11.9.67.

11.9.67.

TABLA IV

Composición de los copolímeros

Acrilonitrilo	100,0	92,9	92,8	92,6	92,4	92,3	92,1	91,8	91,5	91,0
Metacrilato de metilo	0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
Acido metalisulfónico	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,7	0,9	1,2	1,5	2,0
<u>Adaptabilidad (denier/g)</u>										
En seco	0,51	0,73	0,60	0,53	0,53	0,60	0,77	0,84	0,91	0,99
En húmedo	0,51	0,75	0,61	0,53	0,53	0,61	0,80	0,90	0,96	1,13
Diferencia entre las contracciones en seco y en húmedo (%)	0,64	0,77	0,61	0,58	0,57	0,63	0,65	0,98	2,31	4,53
<u>Aptitud de las fibras para ser teñidas</u>	5	15	65	80	85	90	95	100	100	100
<u>Fragilidad</u>	100	85	30	10	10	25	58	75	77	75



- 13 -

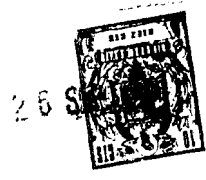
343038



Tal como se observa en la tabla IV, la aptitud de las fibras para ser teñidas mejora, desde luego, con el aumento del contenido de ácido metalilsulfónico. Se deberá hacer observar, sin embargo, que la aptitud de las fibras para ser teñidas aumenta rápidamente con un contenido superior a 0,2% de ácido metalilsulfónico. Tal como se ha mencionado anteriormente de forma breve, y es evidente en la tabla IV, la aptitud para ser teñidos de los polímeros binarios de acrilonitrilo y metacrilato de metilo es tan pequeña como 15, incluso cuando el contenido del último es de 7%. Al mismo tiempo, la aptitud para ser teñidos de los polímeros binarios de acrilonitrilo y ácido metalilsulfónico es de aproximadamente 40, cuando el contenido del último es de aproximadamente 2%. En los copolímeros ternarios antes mencionados, sin embargo, se muestra que se obtiene una mejor aptitud para ser teñidos que el valor esperado de la composición del copolímero. La fragilidad fue medida en la tabla IV como la cantidad de polvo que pasó a través de un tamiz de 300 mallas, producido triturando en un molino de bolas las fibras, basado en el valor de 100 para el poliacrilonitrilo. Estos valores muestran una variación extraordinariamente específica de acuerdo con la composición de los polímeros. Es sorprendente el que dicha variación se observe también en la adaptabilidad y en las diferencias entre las contracciones en seco y en húmedo.

Por lo tanto, los aspectos característicos del presente invento son las 2 ventajas siguientes. En primer lugar, las fibras producidas de acuerdo con el método de este invento retienen las propiedades superiores del polia

30  
11.9.67.



crilonitrilo, tales como buena adaptabilidad, pequeña diferencia entre los alargamientos en seco y en húmedo y, en segundo lugar, se mejoran su mala aptitud para ser teñidas y la mala fragilidad, que son los defectos notables de las fibras de poliacrilonitrilo.

5

Ya que los resultados de la tabla IV pueden ser insuficientes para la explicación de las composiciones de copolímeros necesarias para la producción de dichas fibras deseables, se efectuarán seguidamente descripciones más detalladas, con respecto a la composición del copolímero.

10

Las fibras de copolímeros ternarios de acrilonitrilo, metacrilato de metilo (o acrilato de metilo), y ácido metalilsulfónico, que pueden prepararse introduciendo metacrilato de metilo (o acrilato de metilo) en el copolímero binario de acrilonitrilo y ácido metalilsulfónico, o introduciendo ácido metalilsulfónico en el copolímero binario de acrilonitrilo y metacrilato de metilo (o acrilato de metilo), eliminan mejor que lo esperado los defectos de las fibras hechas con los copolímeros binarios antes mencionados. Esto es un descubrimiento sorprendente, tal como se muestra en la tabla IV. Sin embargo, una mayor cantidad introducida de metacrilato de metilo (o acrilato de metilo) y ácido metalilsulfónico no proporciona necesariamente los mejores resultados, sino que existen ciertas limitaciones para la cantidad. En cuanto a la cantidad de ácido metalilsulfónico en el copolímero ternario que contiene 7% de metacrilato de metilo, se ha encontrado que el margen entre 0,2 y 0,7% es óptimo desde los puntos de vista de adaptabilidad, diferencia entre las

15

20

25

30  
11.9.67.



5           contracciones en seco y en húmedo, y fragilidad, tal como se observa en la tabla IV. En cuanto a la aptitud de las fibras para ser teñidas, la tabla IV muestra claramente que el copolímero que contiene no menos de 0,2% de ácido metalilsulfónico es teñido uniformemente hasta el centro de las fibras. Se supone que estas características pueden variar de acuerdo con el contenido de metacrilato de meti  
10           lo en el copolímero ternario. Se ha probado experimentalmente que esta suposición es cierta, tal como se muestra en la tabla V.

          En la tabla V, la cantidad de ácido metalilsulfónico en cualquiera de los copolímeros es constantemente de 0,5%, y varía la cantidad de metacrilato de meti  
lo.

343038

11.9.67.

11.9.67.

TABLA V

Composición de los copolímeros

Acrilonitrilo	95,5	94,5	93,3	92,5	91,5	90,5	89,5	88,5
Metacrilato de metilo	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0
Acido metililsulfónico	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
<u>Adaptabilidad (denier/g)</u>								
En seco	0,52	0,52	0,53	0,53	0,53	0,53	0,78	0,98
En húmedo	0,52	0,52	0,53	0,53	0,53	0,55	0,82	1,09
<u>Aptitud para ser teñidos</u>	21	32	78	83	90	94	95	95

343038





Tal como se observa a partir de los resultados experimentales de la tabla V, las adaptabilidades cambian rápidamente con un contenido de metacrilato de metilo mayor de 10%, resultando bastante diferentes de las de la fibra de poliacrilonitrilo. Al mismo tiempo, las aptitudes de las fibras para ser teñidas disminuyen rápidamente con contenidos de metacrilato de metilo menores de 5%. Estos fenómenos muestran que es preferible un contenido de metacrilato de metilo de 6,0 a 9,0%. A partir de un cierto número de experimentos se encontró que la cantidad total de comonomeros, es decir metacrilato (o acrilato) de metilo más ácido metalilsulfónico, deberá ser de 6,0 a 9,0%, y que la cantidad de ácido metalilsulfónico deberá ser de 0,2 a 0,7%, con el fin de producir unas fibras con una adaptabilidad similar a la del poliacrilonitrilo, una pequeña diferencia entre la contracción en seco y en húmedo, una buena aptitud para ser teñidas, y una fragilidad mejorada. Cuando se emplean los otros monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico en lugar de ácido metalilsulfónico, sin embargo, el comportamiento del cambio de adaptabilidad es bastante diferente, y las aptitudes de las fibras para ser teñidas están desajustadas o desequilibradas, dando de esta manera resultados bastante diferentes a los del ácido metalilsulfónico.

Tal como se ha indicado anteriormente, los copolímeros ternarios, que contienen acrilonitrilo, metacrilato de metilo y ácido metalilsulfónico dentro de un margen seleccionado de contenidos, pueden producir fibras extremadamente superiores. Estos resultados se obtuvieron con referencia a fibras obtenidas estirando en caliente

30  
11.9.67.



(por ejemplo en agua hirviente a 100°C), el gel fibroso preparado extruyendo la solución de hilatura, en que se utilizó, como disolvente, ácido nítrico al 65-75% purificado, con menos de 0,0005% de ácido nitroso, dentro del  
5 baño de coagulación que contenía ácido nítrico al 28-40%, por debajo de 5°C.

La razón por la que se emplea como disolvente una solución acuosa al 65-75% de ácido nítrico con menos de 0,0005% de ácido nitroso por debajo de 5°C es principalmente la de disolver suficientemente bien el polímero,  
10 para obtener buenas características de coagulación de la solución de hilatura, y una buena aptitud de los filamentos coagulados para ser estirados en caliente. El estado de disolución de las moléculas de polímero en la pasta o  
15 masa de hilatura tiene una seria influencia sobre las características de coagulación, sobre la aptitud para ser estiradas en caliente, y sobre las diversas propiedades físicas de las fibras resultantes, tal como se ha mencionado anteriormente. Por ejemplo, la adaptabilidad de las  
20 fibras, obtenidas a partir de una pasta o masa de hilatura preparada disolviendo un polímero en ácido nítrico al 63%, e hiladas bajo las mismas condiciones que se mencionan anteriormente, y estiradas en caliente, no muestra ningún valor óptimo con ninguna composición específica como en la tabla IV, sino que aumenta gradualmente con el  
25 aumento del contenido del comonomero. En cuanto a la fragilidad, las fibras no muestran valor mínimo, y no se obtuvo con ninguna composición del polímero ninguna fragilidad por debajo de 70.

30  
11.9.67.

Tal como es evidente a partir del hecho de



que incluso un pequeño cambio de concentración tiene influencia sobre las propiedades físicas, incluso cuando se utiliza la misma clase de disolventes, se puede suponer con facilidad que no se pueden obtener los beneficios del presente invento cuando se utilizan otros disolventes, por ejemplo, una serie bien conocida de disolventes orgánicos. Esto se comprendería con facilidad sin la descripción de los resultados experimentales. La razón por la que se efectúa una limitación específica con respecto al contenido total de ácido nitroso en el disolvente de ácido nítrico es la de impedir la nitración de la cadena de polímero y, en efecto, la nitración se evita completamente incluso con ácido nítrico concentrado, si éste es purificado apropiadamente tal como se describe anteriormente. Sin embargo, no es favorable, desde el punto de vista económico, la utilización de un ácido nítrico de concentración mayor que 75%.

La razón por la que se utiliza una solución acuosa al 28-40% de ácido nítrico en el baño de coagulación por debajo de 5°C, es similar a la mencionada anteriormente, Dicha limitación es razonable, ya que una pequeña diferencia en el estado o condición de coagulación tiene generalmente una marcada influencia sobre las propiedades físicas de la fibra. Para lograr de forma total los beneficios del invento antes mencionados, es necesario limitar diversos factores que tienen influencias esenciales sobre los mecanismos de la coagulación, por ejemplo, tales como la viscosidad de la masa o pasta de hilatura, dentro de un margen definido de condiciones. Una serie de las investigaciones enseña que el peso molecular

30  
11.9.67.



del polímero no tiene tanta influencia si se encuentra dentro del margen convencional, por ejemplo un peso molecular medio de 50.000 a 150.000, pero la viscosidad de la masa o pasta de hilatura deberá ser al menos de 800 poises a 0°C para obtener los resultados antes mencionados, y el límite superior es de 3000 poises a causa de la dificultad de trabajo. Si se utiliza una masa de hilatura que tiene una viscosidad inferior a 800 poises, la variación de adaptabilidades no exhibe ningún valor óptimo dentro del margen de composiciones antes mencionado, pero, en general, la adaptabilidad se degrada o disminuye gradualmente con el aumento del contenido total de comonomeros.

Aunque se utilizó siempre ácido metalilsulfónico en la anterior descripción, sus sales, tales como la sal de sodio, la sal de potasio o la sal de amonio, tienen el mismo efecto.

Un efecto adicional de este invento, en el que el copolímero ternario es hilado por el método del ácido nítrico, es la evitación del blanqueado de las fibras, que no se puede evitar en el caso de un copolímero binario que contiene acrilonitrilo y acrilato o metacrilato de metilo. El efecto de evitar un blanqueado repentino resulta notable cuando el contenido de ácido metalilsulfónico es mayor que 0,15%. Dicha clase de efectos es específica del método de hilatura con ácido nítrico. Sin embargo, con un contenido superior a 1,0% de ácido metalilsulfónico, es inevitable la adherencia desfavorable de las fibras.

Los copolímeros empleados en el presente invento pueden ser preparados utilizando cualesquiera catalizadores ordinarios. Por ejemplo, las sales de amonio o alca-

30  
11.9.67.



5 líneas de ácido persulfúrico, ácido perbórico, ácido percarboxílico, etc., peróxido de hidrógeno, peróxido de benzoilo, peróxido de benzoilo que tienen uno o más sustituyentes en los núcleos de benceno, peróxido de lauroilo, peróxido de lauroilo y benzoilo, peróxido de butilo terciario, hidroperóxido de cumeno, y 2,2'-azo-bis-isobutirónitrilo y otros compuestos azoicos. Como agentes auxiliares para la polimerización, se pueden utilizar compuestos sulfoxílicos tales como bisulfito de sodio, y mercaptanos tales como laurilmercaptano, beta-mercaptoetanol, ácido tioglicólico, y tioglicol. Si es necesario, se puede utilizar cualquier agente dispersante. La reacción de polimerización se puede llevar a cabo en un disolvente orgánico apropiado, además de agua.

15 El ácido metalilsulfónico y el metacrilato de metilo, contenidos en el copolímero ternario antes descrito, pueden ser analizados de acuerdo con el siguiente procedimiento, mediante el cual se determinó el porcentaje en peso de los componentes en el copolímero. El polímero es mezclado con bromuro de potasio en forma de un gránulo o píldora, y es sometido a análisis de absorción de infrarrojos. El contenido de metacrilato de metilo es medido a partir de la intensidad de absorción de  $-C=O$  a  $1735\text{ cm}^{-1}$ . A causa de la fuerte absorción de  $-C=O$ , que es aproximadamente 20 veces más intensa que la de  $-CN$ , es posible un análisis cuantitativo suficientemente exacto.

25 En cuanto al análisis cuantitativo del ácido metalilsulfónico en el copolímero, se añaden  $500\text{ cm}^3$  de ácido clorhídrico 1 N a 1 g. del copolímero que ha de ser ensayado, y la mezcla es calentada a  $60^\circ\text{C}$  durante una hora,  
30 11.9.67.



seguido por filtración. El polímero sólido es lavado repetidamente con más de  $300 \text{ cm}^3$  de agua sometida a intercambio de iones, a aproximadamente  $70^\circ\text{C}$ , hasta que ya no se detecta más ión cloruro por el ensayo de nitrato de plata, y después es secado. Aproximadamente 0,5 g. de una muestra seca, pesada con exactitud, son disueltos en  $50 \text{ cm}^3$  de sulfóxido de dimetilo purificado, y la solución es valorada potenciométricamente utilizando una solución de hidróxido de sodio N/20. Se realizan las valoraciones testigo o en blanco para el disolvente y para el poliacrilonitrilo preparado bajo las mismas condiciones, y se calcula como diferencia el contenido de ácido metalilsulfónico en el copolímero.

#### Ejemplo 1

En un recipiente de polimerización de 200 litros, revestido con vidrio, equipado con un agitador, placas de choque o de tope, un condensador de reflujo, un tubo de entrada para los monómeros y el laurilmercaptano, un tubo de entrada para el gas nitrógeno, un tubo de salida para la suspensión, y un termómetro, se cargaron o introdujeron 0,6 kg. de ácido metalilsulfónico, 110 kg. de agua sometida a intercambio de iones, y 1,1 g. de ácido nítrico, y el contenido fue calentado hasta  $70^\circ\text{C}$ , después de purgar el aire del recipiente con gas nitrógeno.

En el contenido, se introdujeron 33,8 g. de laurilmercaptano, 125 g. de 2,2'-azo-bis-isobutironitrilo y 6,9 g. de acrilonitrilo. La temperatura en el recipiente aumentó después del comienzo de la polimerización. Se dejó que avanzase la polimerización manteniendo a  $70^\circ\text{C}$  durante 5 horas.

30  
11.9.67.



Después, se añadieron 191 g. de laurilmercap-  
tano, y después se introdujeron 38,25 kg. de acrilonitrilo  
y 4,25 kg. de acrilato de metilo. Se dejó que la polimeri-  
zación avanzase manteniendo la temperatura del recipiente  
5 en 60°C durante 5 horas adicionales. La suspensión resul-  
tante fue centrifugada, lavada, y secada, para producir  
44,5 kg. de polímero en forma de polvo blanco, que conte-  
nía 0,68% de metalilsulfonato de sodio y 8,7% de acrilato  
de metilo.

10 El polímero así obtenido fue disuelto a 50°C  
en ácido nítrico al 67%, a partir del cual se habían eli-  
minado los óxidos de nitrógeno en la mayor cantidad posi-  
ble, hasta por debajo de 0,0002%, para constituir una so-  
lución de polímero con una concentración de 15,5%. La so-  
lución fue filtrada y desaireada, para producir una solu-  
15 ción transparente que tenía una viscosidad de 800 poises,  
que fue hilada a través de una hilera con 100 orificios  
(cada uno de 0,1 mm. de diámetro), dentro de ácido nítri-  
co al 28% a 0°C, con la velocidad de extrusión de 8,2  
20 cm<sup>3</sup>/minuto.

El coagulo filamentosamente transparente resultan-  
te avanzaba a la velocidad de 4 m/minuto, fue bien lavado,  
y después fue estirado en caliente hasta 15 veces la lon-  
gitud original en agua caliente a 100°C, seguido por seca-  
do.  
25

Las diversas propiedades de las fibras son  
las siguientes:

	Adaptabilidades	en seco	0,58
		en húmedo	0,59
30	Diferencia entre las contracciones		
	en seco y en húmedo		0,61

11.9.67.



Aptitud para ser teñidas	95
Fragilidad	22

### Ejemplo 2

5        Dos recipientes de polimerización de 27 li-  
tros revestidos con aluminio, equipado cada uno con una  
envolvente, un agitador del tipo de turbina de dos etapas,  
un tubo de salida para la toma de muestras, un tubo de en-  
trada para los materiales, una entrada y una salida para  
la suspensión y un termómetro, fueron conectados en se-  
10        rie. A cada recipiente, se añadieron 10 litros de agua,  
acidificada con ácido sulfúrico para proporcionar un pH  
de 3. Manteniendo la temperatura de cada recipiente en  
55°C, se alimentaron dentro del primer recipiente, por el  
fondo una mezcla de 92 partes de acrilonitrilo y 8 partes  
15        de acrilato de metilo a la velocidad de 1,0 litros/hora,  
una solución de 0,6 partes de metalilsulfonato de sodio  
en 400 partes de agua (acidificada con ácido sulfúrico  
hasta pH 3) a 3,2 litros/hora, una solución de 5 partes  
de persulfato de amonio en 300 partes de agua (acidifica-  
20        da con ácido sulfúrico hasta pH 3) a 2,4 litros/hora, y  
una solución de 0,07 partes de beta-mercaptoetanol en 300  
partes de agua (acidificada con ácido sulfúrico hasta  
pH 3) a 2,4 litros/hora, respectivamente.

25        Después de 24 horas desde el comienzo de la  
alimentación, se descargó una suspensión por el tubo de  
salida del segundo recipiente. La medición del contenido  
de polímero en la suspensión mostró que el rendimiento de  
la polimerización era de aproximadamente 83%. El contenido  
de acrilato de metilo en el polímero era de 83%, y el con-  
30        tenido de grupos fuertemente ácidos era de  $0,77 \times 10^{-4}$

30  
11.9.67.

343038



equivalentes/g. El polímero obtenido bajo las mismas condiciones de polimerización, pero omitiendo el metalilsulfonato de sodio, mostró un contenido de grupos fuertemente ácidos de  $0,35 \times 10^{-4}$  equivalentes/g. Consiguientemente, el contenido de metalilsulfonato de sodio del anterior polímero era de aproximadamente  $0,32 \times 10^{-4}$  equivalentes/g., es decir de aproximadamente 0,5%.

El polímero así obtenido fue disuelto en ácido nítrico al 69% a 0°C, que había sido purificado de tal manera que el contenido de óxidos de nitrógeno era menor que 0,0002%, constituyendo una solución con 11% de contenido de polímero, que fue desaireada para dar una solución transparente con una viscosidad de 1200 poises. Después de la filtración, la masa o pasta fue hilada a través de una hilera con 100 orificios (cada uno de 0,1 mm. de diámetro) en ácido nítrico al 35% a 0°C, con la velocidad de extrusión de  $8,8 \text{ cm}^3/\text{minuto}$ . El coágulo filamentosamente transparente resultante fue hecho avanzar a la velocidad de 4 m/min. fue bien lavado con agua, fue estirado en caliente hasta 12 veces la longitud original en vapor de agua recalentado a 300°C, y después fue secado.

Las fibras resultantes, muy transparentes, tenían las siguientes propiedades:

Adaptabilidades	en seco	0,59
	en húmedo	0,59
Diferencia entre las contracciones en seco y en húmedo		0,57
Aptitud para ser teñidas		88
Fragilidad		12

11.9.67.

343038



### Ejemplo 3

Utilizando el mismo aparato que en el ejemplo 2, se alimentaron en el primer recipiente una mezcla de 94 partes de acrilonitrilo y 6 partes de acrilato de metilo a la velocidad de 1,0 litros/hora, una solución de 0,3 partes de metalilsulfonato de sodio en 400 partes de agua (acidificada con ácido sulfúrico hasta pH 3) a 3,2 litros/hora, y una solución de 0,5 partes de bisulfito de sodio y 1,0 partes de persulfato de amonio en 300 partes de agua (acidificada con ácido sulfúrico hasta pH 3) a 2,4 litros/hora, respectivamente. La temperatura de polimerización fue de 45°C. Después de 24 horas, se descargó del segundo recipiente un polímero en estado de suspensión que mostró los siguientes resultados analíticos.

15	Grado de polimerización	82%
	Contenido de acrilato de metilo	6,2%
	Contenido de grupos fuertemente ácidos	$0,55 \times 10^{-4}$ equ./g.

El polímero resultante (19 partes) fue disuelto a 0°C en ácido nítrico al 71% (142 partes), que había sido purificado de tal manera que el contenido de óxidos de nitrógeno era menor de 0,0001%. Después de desaireación, se obtuvo una pasta o masa transparente que tenía una viscosidad de 2500 poises, la cual fue después hilada a través de una hilera con 100 orificios (cada uno de 0,1 mm. de diámetro en ácido nítrico al 40% a 0°C, con la velocidad de extrusión de  $4,8 \text{ cm}^3/\text{minuto}$ . El coágulo filamentososo resultante avanzaba a la velocidad de 4 metros/minuto, fue bien lavado con agua, fue estirado en caliente hasta 7 veces la longitud original en vapor de agua recalcado.

30  
11.9.67.



lentado a 300°C, y después fue secado.

Las fibras obtenidas tenían las siguientes propiedades superiores:

	Adaptabilidades	en seco	0,55
5		en húmedo	0,55
	Diferencia entre las contracciones en seco		
	y en húmedo		0,60
	Aptitud para ser teñidas		81
	Fragilidad		11

10

Ejemplo 4

En un recipiente de reacción revestido con vidrio, equipado con un agitador, se cargaron de manera continua los siguientes materiales en las siguientes proporciones y cantidades: agua sometida a intercambio de iones: 900 partes; acrilonitrilo 93,5 partes; metacrilato de metilo 7,0 partes; metalilsulfonato de sodio 0,5 partes; hidroxinitrilomonosulfonato de sodio 0,8 partes; bisulfito de sodio 3,4 partes; ácido sulfúrico 0,2 partes.

20

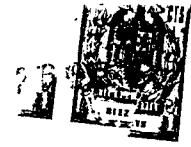
La temperatura del sistema de reacción fue mantenida a 55°C, y se ajustó la velocidad de carga de forma que el tiempo de permanencia de las sustancias antes descritas era de 6,5 horas.

25

Después de alcanzar el equilibrio, la suspensión que salía por rebose del recipiente de reacción, fue sometida a centrifugación para la eliminación de líquido, y el polímero separado fue lavado con agua y después secado. Se obtuvo un polvo de polímero blanco con un rendimiento de polimerización de 80%, que contenía 8,5% de metacrilato de metilo y 0,45% de metalilsulfonato de sodio;

30

11.9.67.



este último fue calculado como la diferencia de los contenidos de grupos ácidos en los polímeros obtenidos con y sin metalilsulfonato de sodio.

6 El polímero obtenido fue disuelto similarmente al ejemplo 3, para proporcionar una solución de polímero al 15,5% que tenía la viscosidad de 3000 poises. La masa o pasta fue hilada a través de una hilera con 100 orificios (cada uno de 0,1 mm. de diámetro) en ácido nítrico al 37% a 0°C. El coágulo filamentososo resultante  
 10 avanzaba a la velocidad de 5 metros/minuto, fue lavado con agua, fue estirado en caliente hasta 12 veces la longitud original en agua caliente a 100°C, y después fue secado. Las fibras secadas eran blancas y transparentes, y tenían las siguientes propiedades superiores.

15	Adaptabilidades	en seco	0,53
		en húmedo	0,53
	Diferencia entre las contracciones en seco y en húmedo		0,59
	Aptitud para ser teñidas		89
20	Fragilidad		12

Ejemplo 5

25 Los materiales seguidamente enumerados fueron introducidos en un matraz de tres bocas de 5 litros, equipado con un agitador, un condensador de reflujo, y un termómetro, y fue dejado polimerizarse en un baño a temperatura constante durante 4 horas:

Agua sometida a intercambio de iones, 3600 g.; acrilonitrilo 280,8 g.; acrilato de metilo 18,0 g.; metalilsulfonato de sodio 1,2 g; persulfato de amonio 3,0 g.; bisul-

30  
 11.9.67.



fito de sodio 6,0 g.

La suspensión resultante fue centrifugada, lava  
da con agua y después secada, para producir 274 g. de pol  
vo de polímero blanco, que contenía 6,0% de acrilato de  
5 metilo y 0,38% de metalilsulfonato de sodio; el último  
fue calculado como la diferencia de los contenidos de gru  
pos ácidos en los polímeros obtenidos con y sin metalil-  
sulfonato de sodio.

El polímero resultante (22 partes) fue disuel  
10 to en ácido nítrico al 75% (142 partes), que había sido  
purificado de forma que el contenido de óxidos de nitró-  
geno era menor que 0,0005%, para producir una solución de  
1800 poises de viscosidad. Después de filtración y desai-  
reación, la masa o pasta fue hilada a través de una hile-  
15 ra con 100 orificios (cada uno de 0,1 mm. de diámetro) en  
ácido nítrico al 37% enfriado a 0°C, con la velocidad de  
extrusión de 6,3 cm<sup>3</sup>/minuto, para producir un coagulo fi-  
lamentoso transparente, que fue hecho pasar a la veloci-  
dad de 4 metros/minuto, fue lavado con agua, fue estirado  
20 en caliente hasta 10 veces la longitud original, en agua  
caliente a 100°C, y después fue secado.

Las fibras secas resultantes eran transparen-  
tes y tenían un excelente grado de blancura, y una supe-  
rior aptitud para ser teñidas, además de las siguientes  
25 propiedades.

Adaptabilidades	en seco	0,54
	en húmedo	0,54
Diferencia entre las contracciones en seco y en húmedo		0,58
30 Aptitud para ser teñidas		82
Fragilidad		10

**343038**

11.9.67.



Ejemplo 6

En el mismo aparato que en el ejemplo 5, se cargaron los materiales enumerados seguidamente, y se dejaron polimerizar a 60°C, durante 5 horas:

- 5 Agua sometida a intercambio de iones, 3600 g.; acrilonitrilo 280 g.; acrilato de metilo 18,0 g.; metalilsulfonato de sodio 2,0 g.; persulfato de amonio 15,0 g.; beta-mercaptopetanol 0,70 g.; ácido sulfúrico: la cantidad necesaria para ajustar a pH 3,0 el sistema de polimerización.
- 10

Se obtuvo con un rendimiento de 89% un polvo de polímero blanco, que contenía 6,1% de acrilato de metilo y 0,57% de metalilsulfonato de sodio.

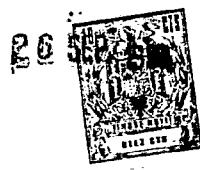
15 El polímero fue disuelto de manera similar al ejemplo 5, para preparar una pasta o masa de hilatura con una concentración de polímero de 15% y una viscosidad de 1500 poises, que fue hilada en ácido nítrico al 35% a 0°C, con la velocidad de extrusión de 5,6 cm<sup>3</sup>/minuto. El coagulo filamentoso resultante avanzaba a la velocidad de 4,0

20 metros/minuto, fue lavado con agua, fue estirado en caliente hasta 10 veces la longitud original, en vapor de agua recalentado a 300°C, y después fue secado. Las fibras resultantes eran transparentes, y mostraron las siguientes propiedades superiores:

25	Adaptabilidades	en seco	0,55
		en húmedo	0,54
	Diferencia entre las contracciones en seco y en húmedo		0,58
	Aptitud para ser teñidas		87
30	Fragilidad		10

**343038**

11.9.67.



N O T A

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

5                   1.- Un método de producir fibras acrílicas  
disolviendo un copolímero ternario de acrilonitrilo, por  
debajo de 5°C, en ácido nítrico al 65-75%, que había sido  
purificado para hacer que el contenido de ácido nitroso  
fuese menor que 0,0005%, para preparar una solución de hi  
10                   latura con una viscosidad de al menos 800 poises, que es  
mantenida también por debajo de 5°C, y extruir dicha solu  
ción de hilatura en ácido nítrico al 28-40%, por debajo  
de 5°C, para coagularla en la forma de filamentos, los  
cuales son entonces lavados y estirados en caliente para  
15                   formar fibras, en que el copolímero ternario de acriloni-  
trilo está caracterizado por contener acrilato o metacri-  
lato de metilo, 0,2-0,7% en peso de ácido metalilsulfóni-  
co, y acrilonitrilo, siendo de 6 a 9% en peso el conteni-  
do total de acrilato o metacrilato de metilo más ácido  
20                   metalilsulfónico, y siendo el resto acrilonitrilo.

2.- Un método de producir fibras acrílicas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

343038

11.9.67.

26 SEP.



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

Madrid, 26 SEP. 1967

P. A.

Alberto de Elzaburu  
Por Pozas

343038

G.D.S.  
11.9.67.