



353,990

Gas 158

P A T E N T E  
D E  
I N T R O D U C C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR FIBRAS DE POLIMEROS DE ACRILONITRILLO", a favor de la firma italiana CHATILLON Societ  Anonima Italiana per le Fibre Tessili Artificiali S.p.A., residente en MILAN (Italia) Via Conservatorio 7/13.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Este invento se refiere a fibras acrílicas que se obtienen de polímeros y copolímeros de acrilonitrilo y que presentan blancura superior. Se sabe que el color de las fibras acrílicas a base de polímeros de acrilonitrilo y copolímeros de acrilonitrilo con otros monómeros de vinilo tienden un poco al amarillo, de modo que es necesario corregir el color original de la fibra por adición a la solución para hilar de pequeñas cantidades de pigmentos que tienen un color complementario del amarillo de la fibra, para hacer virar el color de ésta al blanco. Se usan de ordinario pigmentos de
- 5.
- 10.



buena solidez a la luz y al calor y que sean también estables a los tratamientos de blanqueo con hipoclorito, usados para el algodón, y con peróxido de hidrógeno, usados para la lana, de modo que la fibra corregida pueda usarse mezclada con

5. algodón y con lana sin riesgo de que con el blanqueo del algodón o de la lana se perjudique el color de la fibra acrílica.

- El uso de estos pigmentos, sin embargo, además de implicar dificultades prácticas tales como la necesidad de una dispersión minuciosa (dado que son insolubles) en la solución para hilar y una merma importante del brillo de la fibra, de modo que no se los puede emplear cuando se desea obtener una fibra brillante, tiene el grave inconveniente de imposibilitar al blanqueo con clorito, que es el método más eficaz y que se necesita en la industria cuando se desea obtener la máxima blancura de las fibras acrílicas, De hecho, el blanqueo con clorito quita el amarillo de la fibra, pero deja los pigmentos inalterados, que así imparten a la fibra un matiz azulado que es inaceptable. De ahí la necesidad de producir dos tipos de fibra, un tipo con un contenido muy bajo de pigmentos, destinado para el blanqueo industrial con clorito, y un tipo de mayor contenido de pigmentos, que no se somete a blanqueo industrial.
10. una dispersión minuciosa (dado que son insolubles) en la solución para hilar y una merma importante del brillo de la fibra, de modo que no se los puede emplear cuando se desea obtener una fibra brillante, tiene el grave inconveniente de imposibilitar al blanqueo con clorito, que es el método más eficaz y que se necesita en la industria cuando se desea obtener la máxima blancura de las fibras acrílicas, De hecho, el blanqueo con clorito quita el amarillo de la fibra, pero deja los pigmentos inalterados, que así imparten a la fibra un matiz azulado que es inaceptable. De ahí la necesidad de producir dos tipos de fibra, un tipo con un contenido muy bajo de pigmentos, destinado para el blanqueo industrial con clorito, y un tipo de mayor contenido de pigmentos, que no se somete a blanqueo industrial.
15. más eficaz y que se necesita en la industria cuando se desea obtener la máxima blancura de las fibras acrílicas, De hecho, el blanqueo con clorito quita el amarillo de la fibra, pero deja los pigmentos inalterados, que así imparten a la fibra un matiz azulado que es inaceptable. De ahí la necesidad de producir dos tipos de fibra, un tipo con un contenido muy bajo de pigmentos, destinado para el blanqueo industrial con clorito, y un tipo de mayor contenido de pigmentos, que no se somete a blanqueo industrial.
20. producir dos tipos de fibra, un tipo con un contenido muy bajo de pigmentos, destinado para el blanqueo industrial con clorito, y un tipo de mayor contenido de pigmentos, que no se somete a blanqueo industrial.

- El objeto de este invento es obtener ahora fibras acrílicas con características de blancura que se mantengan
25. acrílicas con características de blancura que se mantengan



invariables aún después de tratamientos de blanqueo con hipoclorito y con peróxido de hidrógeno y que sean capaces de mejorar todavía por el blanqueo con clorito.

Otro objeto de este invento es obtener fibras acrílicas de excelente color original, solidez al calor y a la luz y mayor brillo que el de las fibras a las que se han añadido pigmentos.

Otro objeto todavía de este invento es obtener un tipo único de fibra acrílica que pueda someterse tanto al blanqueo con hipoclorito como el blanqueo con clorito sin ningún detrimento del color.

Se ha descubierto que los colorantes básicos de color rojo-azul-violado, solubles en la solución para hilar y estables a la luz y al calor pueden usarse más ventajosamente en cantidades de 0,1 a 30 ppm en substitución de los pigmentos o en adición a ellos, para corregir el amarillo de las fibras acrílicas. De hecho, estos colorantes son resistentes al blanqueo con hipoclorito y con peróxido de hidrógeno, pero no resisten al blanqueo con clorito, por cuya razón no aparece con este tipo de blanqueo ninguna coloración adicional indeseada.

Las fibras acrílicas obtenidas utilizando los colorantes básicos indicados antes tienen mejor color original, excelente solidez del color a la luz y al calor y además la ventaja de que pueden usarse para cualquier aplicación indife-



rentemente del tipo de blanqueo a que deban ser sometidas en el curso de la elaboración, con lo que se evita tener que preparar varios tipos de fibras.

5. Por otra parte, la corrección del color de la fibra con colorantes básicos puede usarse también para obtener fibras brillantes, dado que estos colorantes, al contrario que los pigmentos, no tienen efectos deslustrantes,

10. Las ventajas que resultan del uso de estos colorantes quedan mejor ilustradas con los resultados de las pruebas que se exponen en los ejemplos que siguen, efectuadas por vía de comparación sobre fibras no tratadas, sobre fibra que contiene pigmento, sobre fibra preparada de acuerdo con el invento y que contiene los colorantes básicos y sobre fibra que contiene colorantes básicos además de pigmentos.

15. Para la evaluación del color, se hace referencia al sistema C.I.E. de representación y medición del color. En este sistema, el color se expresa en términos de la longitud de onda dominante (LOD), la pureza (P) y el brillo (B), referidos al iluminante patrón C, una fuente de emisión correspondiente a un cuerpo negro de 6200°K. La blancura (BI) se deriva de la fórmula:

20.

$$BI = \frac{B - 1.8 p^+^2 - 9.6}{0.00825} \quad \text{donde } B = \text{brillo}$$

25.  $p^+$  = pureza multiplicada por un factor de corrección.



= 5 =

tal como se expone en el Journal of the Society of América, vol. 23, página 52 (1938) y las publicaciones del National Bureau of Standards en Paper Trade Journal, vol. 103-108, página 38 (1936 )

5. EJEMPLO 1

Una solución de un copolímero de acrilonitrilo de 94% de acrilonitrilo y 6% de acetato de vinilo en dimetilacetamida, obtenida a base de 40 kg de polímero disuelto en 114 kg de dimetilacetamida, sin correctivos especiales, y que contenía 0,2 kg de  $TiO_2$  como deslustrante, se hiló en húmedo a unos 80°C en un baño constituido por 50 partes de dimetilacetamida y 50 partes de agua. La fibra obtenida, después de sometida a los tratamientos de estabilización térmica ordinarios en vapor a más de 100°C, presentó las características de color siguientes, medidas con un espectrofotómetro General Electric:

10.	IOD	=	575 ,milimicras
	P	=	7
	B	=	83
15.	BI	=	baja, no medible.
20.			



## EJEMPLO 2

- A una solución para hilar preparar de acuerdo con el Ejemplo 1, se añadieron 0,440 gramos de un pigmento de ftalocianina, conocido en el mercado como Monastral Blue
5. (C.I. 74160), y 0,440 gramos de un pigmento conocido en el mercado como Platinum Violet (C.I. 60010), más 200 gramos de  $TiO_2$  como deslustrante, dispersos previamente en 1400 gramos de dimetilacetamida. La fibra que se obtuvo por hilatura húmeda en la forma indicada en el Ejemplo anterior presentó
10. las características de color siguientes:
- |     |   |             |
|-----|---|-------------|
| LOD | = | 565         |
| P   | = | 2           |
| B   | = | 75          |
| Bl  | = | 84 (F = 1). |
15. La fibra así obtenida se sometió a los tratamientos de blanqueo siguientes:
- a) Blanqueo con hipoclorito
20. Se trató 1 kg de fibra, a la temperatura ambiente y durante 3 horas, con 15 litros de agua que contenían 15 gramos de cloro activo en hipoclorito sódico. Luego se separó el baño y la fibra que quedó se trató durante 5 minutos a la temperatura ambiente con 15 litros de agua que contenían 15 cc de ácido clorhídrico de 37% de concentración, para eli-



minar el cloro. Se apartó el baño y se neutralizó la fibra en un baño constituido por 15 litros de agua que contenían 15 gramos de metabisulfito sódico.

La fibra, después de lavado y centrifugación, pre-

5. sentó las características de color siguientes:

LOD	=	562
P	=	1,9
B	=	75
Bl	=	83 (F = 1-)

10. b) Blanqueo con peróxido de hidrógeno

Se trató 1 kg de fibras, a 50°C y durante 12 horas, con 15 litros de agua que contenían 2 volúmenes por litro de oxígeno activo en forma de peróxido de hidrógeno, de 130 volúmenes de concentración, y 5 gramos de pirofosfato tetrasódico o amoníaco, hasta obtener un pH de 8,2.

15.

Se apartó el baño y se trató la fibra, a 40°C y durante 4 horas, con 15 litros de agua que contenían 150 gramos de hidrosulfito sódico estabilizado. Se apartó este baño y se levó la fibra durante 10 minutos con 15 litros de agua que contenían 15 cc de <sup>ácido</sup>/sulfúrico de 66 Be.

20.

La fibra, después de lavado y centrifugación, presentó las características de color siguientes:

LOD	=	560
P	=	1,6



$$B = 75.3$$

$$B_1 = 84,5 (F = 1).$$

c) Blanqueo con clorito

5. Se sumergió 1 kg de fibra en un baño compuesto por 15 litros de agua que contenían 30 gramos de clorito sódico al 80%, 30 gramos de ácido oxálico, 30 gramos de nitrato sódico y 10 gramos de un agente dispersante.

10. Se llevó el baño que contenía la fibra a punto de ebullición y se le mantuvo a este nivel por 30 minutos. Luego se enfrió el baño hasta 70°C, se añadieron 15 gramos de metabisulfito sódico y se mantuvo el baño a 70°C por 10 minutos. Se apartó el baño y se neutralizó la fibra por tratamiento, a 60°C y durante 10 minutos, con 15 litros de agua que contenían 7,5 gramos de carbonato sódico.

15. Después de lavado y centrifugación, la fibra presentó las características de color siguientes:

$$LOD = 496$$

$$P = 2,3$$

$$B = 79$$

20. 
$$B_1 = 67 (F = 1,85)$$



EJEMPLO 3

- A la solución para hilar preparada según el Ejemplo 1 se añadieron directamente, sin dispersión preliminar, 800 mg de colorante básico de la serie polimetánica Astrazon Violet F3 RL (C.I. 48020) y 140 mg de colorante básico de la serie trifenilmetánica Astrazon Blue B (C.I. 42140).

La fibra obtenida por extrusión como en el Ejemplo 1 presentó las características de color siguientes:

10.           LOD = 571  
              P    =  1,6  
              B    =  75  
              Bl   =  85,5 (F = 1).

La fibra así obtenida se sometió a los tratamientos de blanqueo siguiente:

15.   a) Blanqueo con hipoclorito

Se sometió la fibra a un tratamiento de blanqueo con hipoclorito en la forma que se ha descrito en el Ejemplo 2.

Después de este tratamiento, la fibra presentó las características de color siguientes:

20.           LOD = 572  
              P    =  1,7  
              B    =  75,6  
              Bl   =  85,5 (F = 1).



b) Blanqueo con peróxido de hidrógeno

Se sometió la fibra a un tratamiento de blanqueo con peróxido de hidrógeno de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 2.

5. Después de este tratamiento, la fibra presentó las características siguientes:

$$\text{LOD} = 571$$

$$P = 1,7$$

$$B = 75$$

10.  $\text{Bl} = 85 (F = 1).$

b) Blanqueo con peróxido de hidrógeno

Se sometió la fibra a un tratamiento de blanqueo con peróxido de hidrógeno de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 2.

15. Después de este tratamiento, la fibra presentó las características de color siguientes:

$$\text{LOD} = 571$$

$$P = 1,7$$

$$B = 75$$

20.  $\text{Bl} = 85 (F = 1).$

c) Blanqueo con clorito

Se sometió la fibra a un tratamiento de blanqueo con clorito de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 2.



= 11 =

Después de tratada de este modo, la fibra presentó las características de color siguientes:

- 5.
- |     |   |               |
|-----|---|---------------|
| LOD | = | 568           |
| P   | = | 1,7           |
| B   | = | 86,6          |
| Bl  | = | 93,5 (F = 1). |

EJEMPLO 4

A una solución para hilar preparada de acuerdo con el Ejemplo 1 se añadieron 80 mg de pigmento monastral Blue.

10. 80 mg de pigmento Platinum Violet, 80 mg de colorante básico Astrazon Blue y 600 mg de colorante básico Astrazon Violet.

La fibra que se obtuvo por hilatura húmeda de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1 presentó las características de color siguientes:

- 15.
- |     |   |               |
|-----|---|---------------|
| LOD | = | 566           |
| P   | = | 1,5           |
| B   | = | 75,3          |
| Bl  | = | 86,3 (F = 1). |

20. La fibra así obtenida se sometió a los tratamientos de blanqueo siguientes:

a) Blanqueo con hipoclorito

Se sometió la fibra a un tratamiento de blanqueo



con hipoclorito de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 2. Después de tratada de este modo, la fibra presentó las características de color siguientes:

	LOD	=	564
5.	P	=	1,3
	B	=	76
	Bl	=	87 (F = 1).

b) Blanqueo con peróxido de hidrógeno

Se sometió la fibra a un tratamiento de blanqueo con peróxido de hidrógeno de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 2.

Después de tratada de este modo, la fibra presentó las características de color siguientes:

	LOD	=	560
15.	P	=	1
	B	=	75,4
	Bl	=	87,5 (F = 1,2).

c) Blanqueo con clorito

Se sometió la fibra a un tratamiento de blanqueo con clorito de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 2. Después de tratada de este modo, la fibra presentó las características de color siguientes:

= 13 =



LOD = 498  
P = 0,5  
B = 85  
Bl = 95 (F = 1).

5. En la Tabla I que sigue, que muestra los índices de las características de color de las fibras de los Ejemplos que se han expuesto antes, puede advertirse claramente la mejora obtenida con este invento, tanto en el color original de la fibra como en el color resultante después de varios
10. tratamientos de blanqueo.



TABLA I

	Color de la fibra sin aditivos (Ejemplo 1)	Color de la fibra con adición de pigmentos (Ejemplo 2)			Color de la fibra con adición de colorantes básicos (Ejemplo 3)	Color de la fibra con adición de pigmentos y colorantes (Ejemplo 4)				
	Inicial	Inicial	Después del blanqueo con hipoclorito	Después del blanqueo con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Después del blanqueo con clorito	Inicial	Inicial	Hipoclorito	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Clorito
LOD	575	565	568	560	496	571	566	564	560	498
P	7	2	1,9	1,6	2,3	1,6	1,5	1,3	1	0,5
B	83	75	75	75,3	79	75	75,3	76	75,4	85
Bl	No medible	84	83	84,5	67	85,5	86,3	87	87,5	95



N O T A

Se declaran como no divulgadas ni practicadas en España las siguientes reivindicaciones:

1. Procedimiento para producir fibras de polímeros de acrilonitrilo por extrusión de una solución para hilar a base de un polímero de acrilonitrilo que comprende a lo menos 80% de acrilonitrilo y hasta 20% de uno, a lo menos, de otros monómeros monoolefínicos copolimerizados, disuelto en un disolvente orgánico para él, introduciéndola en un medio coagulante para el polímero, caracterizado por añadirse a dicha solución para hilar de 0,1 a 30 partes por millón, en peso del polímero de acrilonitrilo, de un colorante básico soluble en el disolvente orgánico y tomado del grupo constituido por los colorantes básicos rojos, azules y violados que son estables en el color frente al blanqueo con baños blanqueadores de hipoclorito y de peróxido de hidrógeno, pero que no son estables en el color frente al blanqueo con baños blanqueadores de clorito.
- 5.
- 10.
- 15.
20. Procedimiento según la reivindicación 1, para producir fibras de polímero de acrilonitrilo por extrusión de una solución para hilar de un polímero de acrilonitrilo que comprende a lo menos 80% de acrilonitrilo y hasta 20% de uno, a lo menos, de otros monómeros monoolefínicos copolimerizados, disuelto en dimetilacetamida, introduciéndola en un baño coagulante para el polímero, que comprende una mezcla de dimetilacetamida



- y agua, caracterizado por añadirse a dicha solución para hilar de 0,1 a 30 partes por millón, en peso del polímero de acrilonitrilo, de un colorante básico soluble en dimetilacetamida y tomado del grupo constituido por los colorantes
5. básicos rojos, azules y violados que son estables en el color frente al blanqueo con baños blanqueadores de hipoclorito y de peróxido de hidrógeno, pero no son estables en el color frente al blanqueo con baños blanqueadores de clorito.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que el polímero de acrilonitrilo es un copolímero de
10. 80% a lo menos de acrilonitrilo y hasta 20% de acetato de vinilo.
4. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que el polímero de acrilonitrilo es un copolímero de
15. 94% aproximadamente de acrilonitrilo y 6% aproximadamente de acetato de vinilo.
5. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que el colorante básico es una mezcla de Astrazón Violet F3RL y Astrazón Blue B.
6. Procedimiento según las reivindicaciones precedentes para producir fibras de acrilonitrilo por extrusión de una
20. solución para hilar de un polímero de acrilonitrilo que comprende 80% a lo menos de acrilonitrilo y hasta 20% de uno, a lo menos, de otros monómeros monocolefínicos copolimerizados, disueltos en dimetilacetamida, y que contiene una pequeña cantidad de
25. un pigmento, a lo menos, eficaz para producir un color más blanco en la fibra resultante, introduciendo la solución en un baño



- coagulante para el polímero que comprende una mezcla de dimetil acetamida y agua, caracterizado por añadirse a dicha solución para hilar de 0,1 a 30 partes por millón, en peso del polímero de acrilonitrilo, de un colorante básico soluble en dimetil acetamida y tomado del grupo constituido por los colorantes básicos rojos, azules y violados que son estables en el color frente al blanqueo con baños blanqueadores de hipoclorito y de peróxido de hidrógeno, pero que no son estables en el color frente al blanqueo con baños blanqueadores de clorito.
5. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado en que el polímero de acrilonitrilo es un copolímero de 94% de acrilonitrilo y 6% de acetato de vinilo.
10. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado en que el colorante básico es una mezcla de Astrazón Violet FBRL y Astrazón Blue B.
15. Procedimiento según las reivindicaciones precedentes para producir fibras de acrilonitrilo por extrusión de una solución para hilar de un polímero de acrilonitrilo que comprende 80% a lo menos de acrilonitrilo y hasta 20% de uno, a lo menos, de otros monómeros monoolefínicos copolimerizados, disueltos en un disolvente dimetilcarbámico para ellos, introduciendo la solución en un medio coagulante para el polímero, caracterizado por añadirse a dicha solución para hilar de 0,1 a 30 partes por millón, en peso del polímero de acrilonitrilo, de un colorante básico soluble en dicho disolvente y tomado del grupo constituido por los colorantes básicos rojos, azules y vio-
- 20.
- 25.



lados de la serie polimetínica y la serie trifenilmetánica, así como las mezclas respectivas.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado en que el colorante básico es una mezcla de Astrazón Violet F3RL y Astrazón Blue B.

11. Procedimiento para producir fibras de polímeros de acrilonitrilo.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 18 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 17 de Mayo de 1968

p.a.

Firmado: JOSÉ RODRÍGUEZ