

Case 1-6923



386713

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>D 06</u>
SUBCLASE <u>M</u>

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA TENER CONTINUAMENTE FIBRAS" a favor
de la firma suiza CIBA-GEIGY A.G., residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Las fibras de poliacrilonitrilo se obtienen según el llamado procedimiento de hilado en seco en el que la fibra se prepara a partir de una solución de polímeros en disolventes orgánicos por evaporación del disolvente, o según el llamado procedimiento de hilado húmedo, en el que la fibra se precipita en solución acuosa bajo adición de electrolitos. En el mencionado procedimiento de hilado húmedo la fibra en el proceso de formación de la fibra propiamente dicho (proceso de hilatura) se somete al final a algunos lavados y finalmente a un estirado para la orientación de las macromoléculas, antes de secarse. En este estado parecido a un gel "hinchado" la fibra, en gran manera, está muy pre-dispuesta para aceptar colorantes, por ejemplo en baño acuo-

386713



so. Un teñido en este estado puede tener lugar, por consi-
guiente, bajo condiciones esencialmente más moderadas que
las que se necesitan para teñir la misma fibra después del
hilado y seca. Al teñir cable hilado en estado hidratado se
5. obtiene pues un ahorro de tiempo y de energía; además puede
ahorrarse un proceso de secado.

Los procedimientos conocidos hasta ahora para teñir
fibras que se hallan en un estado del tipo de gel consisten
en esencial en poner en contacto las fibras con la solución
10. de colorante o en un fular o en un baño de tinte sencillo,
lavándola finalmente en caliente. Como que la fibra en un
proceso de trabajo continuo extrae continuamente colorante
del baño de tinte, con los procedimientos conocidos se re-
quieren para lograr un determinado tono de color, aparatos
15. específicos para ello, que garanticen una constancia de la
concentración de colorante en el baño para el tinte. Entre
tales medidas son indispensables por ejemplo la medición de
la concentración de colorante así como un control de la dosi-
ficación posterior de solución de colorante, por ejemplo,
20. mediante un equipo de control electrónico. Si se utiliza
para el tinte una mezcla de colorantes, como en general es
el caso, deben dosificarse por separado los colorantes par-
ticulares correspondientemente su relación con el tinte, lo
que condiciona un control separado de las soluciones particula-
25. res de colorante. Tales equipos de control son muy complica-
dos y costosos y tienen la tendencia a menudo a que oscile
la magnitud de control.

Ahora se ha encontrado, sorprendentemente, que fi-

= 3 = 386713



- bras obtenidas en el proceso de hilado húmedo, en especial cables para hilatura de poliacrilonitrilo en estado de gel hidratado pueden teñirse sencillamente y de forma continua cuando la fibra o el ramal de fibra después de la formación previo
5. de la fibra sin socado/se mueve a través de una suspensión o solución de colorante a contra corriente.

El principio de la contra corriente se aplica por ejemplo en los lavaderos en cascada en la producción de fibras.

10. El empleo del principio de la contra corriente para teñir cables hilados en estado hidratado es muy económico. Además este posibilita sin ningún control electrónico teñir de forma sencilla las citadas fibras en determinados tonos de color en índices de estirado de aproximadamente el
15. 100% en procedimiento de fabricación continuo.

- El procedimiento puede por ejemplo realizarse en un dispositivo que está caracterizado por una serie de vasos comunicantes; un dispositivo de transporte que conduce a través de estos vasos para los ramales fibrosos; un dispositivo de alimentación para la solución de colorante
20. que desemboca en el último vaso del dispositivo de transporte; los vasos están equipados con paletas que dirigen la solución de colorantes en una contracorriente respecto a la trayectoria de transporte de los ramales fibrosos.

25. Una instalación de este tipo se aclara con más detalle a la vista del dibujo.

La figura 1 muestra una versión del dispositivo para la realización según la invención del tejido a contra

386713



corriente en una representación esquemática en corte.

La figura 2 muestra un corte según la línea II-II de la figura 1.

- El agregado para teñir representado consta en esencia de una serie de recipientes $S_1, S_2 \dots S_n$, de un dispositivo G, H para los ramales fibrosos F, que conduce a través de estos recipientes, una mezcladora L para la elaboración de la solución de colorante y de una bomba de dosificación K. El desagüe de la mezcladora está unido a través de la bomba de dosificación con el último recipiente S_n en lo que se refiere a la dirección de transporte. Los recipientes $S_n, S_{n-1} \dots S_1$ comunican a través de vertederos D entre sí. En los recipientes están montadas unas trabas C que obligan a la solución de colorante a realizar una contra corriente respecto a la trayectoria de transporte. El primer recipiente está provisto con un desagüe E. Con M se designa una capa doble para un agente calefactor para la calefacción de la serie de recipientes.

- La forma de actuar de este agregado para teñir es el siguiente: la solución de colorante mezclada en el tanque de mezcla L se impulsa mediante la bomba de dosificación K, eventualmente después de previa dilución, hacia el punto A del último recipiente del dispositivo. Mediante las chapas C se fuerza la solución a fluir en contra corriente pasando por el punto B hacia abajo y finalmente de nuevo en el punto D a fluir desde el último vaso al penúltimo. El baño pasa ahora en igual forma a todos los recipientes, para emerger por último del primer recipiente en el punto E. El

386713



- material fibroso, que después del proceso de hilado se ha sometido al tratamiento usual llega desde el punto F pasando por los rodillos conductores G y H y se emerge en el primer recipiente. El tiempo de permanencia en el interior de un recipiente se controla por una parte por la velocidad del transporte de la fibra y por otra parte por las dimensiones de los recipientes particulares. Deberían hallarse en el orden de magnitud de unos 0,1 hasta 30 segundos. La fibra así se pone en contacto con la solución de colorante menos concentrada, y toma de ésta una determinada cantidad de colorante, después entra en el próximo recipiente, donde la concentración de colorante es mayor. De esta forma la fibra al final en el recipiente enésimo está en contacto con la solución de colorante fresca, de modo que después de que se ha establecido el estado de equilibrio la profundidad de color del material que se presentó en el punto I es constante. Los rodillos conductores G y H deben construirse de modo que el cable de hilatura circule por los recipientes particulares distribuidos de forma lo más posiblemente dilatada de modo que la penetración de la solución de colorante en el cable sea la óptima.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- El control de la profundidad de tinte tiene lugar por una parte mediante variación de la concentración de colorante en el tanque de mezcla L, y por otra parte mediante variación de la cantidad de solución agregada por la bomba de dosificación K. Con concentración constante en el tanque L y potencia de dosificación constante surgen en los recipientes particulares concentraciones de equilibrio que decre-
- 25.

386713



- cen desde el recipiente (n) a los recipiente (n-1 ... 1).
El ajuste óptimo se logra cuando la concentración de la solución de colorante que emana del punto E es igual a cero o como mínimo aproximadamente cero, ya que de esta forma se logra un aprovechamiento casi completo del colorante. El tiempo para el ajuste del estado de equilibrio depende de las dimensiones de los recipientes particulares; es tanto menor cuanto menor es el volumen de los recipientes. Como que la velocidad del proceso de tinte así como las concentraciones de equilibrio para las fibras depende de la temperatura del baño del tinte es ventajoso al rodear todo el dispositivo para teñir con una capa climatizadora M. Para la realización del teñido de cables de poliacrilonitrilo hidratados ha de mantenerse una temperatura en el margen entre 20 y 70° C.
5. Las ventajas del nuevo procedimiento descrito consisten en que el colorante utilizado puede aprovecharse prácticamente de forma completa y que no surge ninguna variación de la intensidad del tinte del material que surge en I, como ocurre en sistemas que descansan en una medición de una magnitud y de un control derivado de ella (dosificación posterior). Por lo demás no se presenta el problema de la irregularidad final poniendo en contacto cada partida del material fibroso al final del proceso de teñido con solución de colorante fresca.
10. Según la invención pueden utilizarse en la práctica baños de tinte corrientes. Se trabaja de forma adecuada de modo que el colorante se disuelve o se dispersa con agua y el baño de tinte obtenido se ajusta con ácido y/o una sal
- 15.
- 20.
- 25.

386713



tampón a un valor de pH deseado.

Según la invención pueden emplearse tanto colorantes de dispersión como también colorantes aniónicos y en especial catiónicos. Los colorantes pueden pertenecer a clases cualesquiera.

5.

Como colorantes de dispersión utilizables según la invención entran en consideración ante todo colorantes azoicos, así como también colorantes de antraquinona, colorantes nitro, metínicos, estirilicos y azoestirilicos.

10.

Como colorantes aniónicos utilizables en el procedimiento según la invención entran en consideración tanto los llamados colorantes ácidos de la lana como también colorantes substantivos de clases cualesquiera, cuyo dador de color es un anión, como las sales alcalinas o amónicas de ácidos sulfónicos

15.

o carboxílicos colorantes, propiamente exentas de metal o colorantes disazoicos o monoazoicos sulfonados metalizados, para los que cuentan también los colorantes de formazan, sus complejos de cromo, cobalto, níquel y cobre, así como también colorantes sulfonados de antraquinona, nitrocianina y ftalocianina.

20.

Como colorantes catiónicos utilizables según la invención pueden entrar en consideración ventajosamente las sales técnicamente fáciles de obtener y los halogenuros metálicos, por ejemplo sales dobles de cloruro de zinc de los conocidos colorantes básicos. Se trata por ejemplo de tiacinas que contienen grupos de onio, oxacinas, difenilmetanos, trifenilmetanos, rodaminas, colorantes azoicos y colorantes de antraquinona, preferentemente monoazoicos, metínicos, azometínicos y

25.

38 67 13



derivados de la antraquinona, con lo que como grupos de onio han de nombrarse en primer lugar los grupos amónicos.

Los siguientes ejemplos aclaran la invención. En ellos las temperaturas estan indicadas en grados Celsius.

5.

EJEMPLOS

Las tinciones se realizan en un dispositivo para teñir que consta de cinco elementos S₁ hasta S₅ en serie, que han de construirse de modo que permitan con una velocidad del cable de hilatura de 0,5 m/segundo, un tiempo de sumersión de 0,7 seg/elemento. Tal dispositivo está representado en la figura 1, en donde sin embargo los elementos particulares S₁ hasta S₅ estan dispuestos en cascada.

10.

El dispositivo para teñir se dispone en G de forma continúa con el cable de hilatura de poliacrilonitrilo, que se prepara de una solución de poliacrilonitrilo en tiocianato sódico según el procedimiento húmedo y se estira como es usual en la técnica a 95°, se lava pero no se seca. El contenido de agua del cable de hilatura se reduce por separación del agua restante sobre aproximadamente el 170% del peso seco. La cantidad del cable que entra en G hacia el dispositivo para el tinte se indica en la tabla II.

15.

20.

Una solución acuosa de un colorante cuya composición se da en la tabla II se mezcla en el tanque L y se mezcla con la bomba de dosificación K con un volumen de dosificación constante en un elemento de mezcla en forma de T con una cantidad de agua que se mantiene igualmente constante y en A se entrega al elemento S₅ con lo que ha de atenderse a que la solución de colorante se distribuya sobre todo el aparato.

25.

-9-
38 67 13



El cable para hilatura incoloro en G se tñe sucesivamente en los elementos particulares S₁ hasta S₅ y ya teñido abandona en I el aparato.

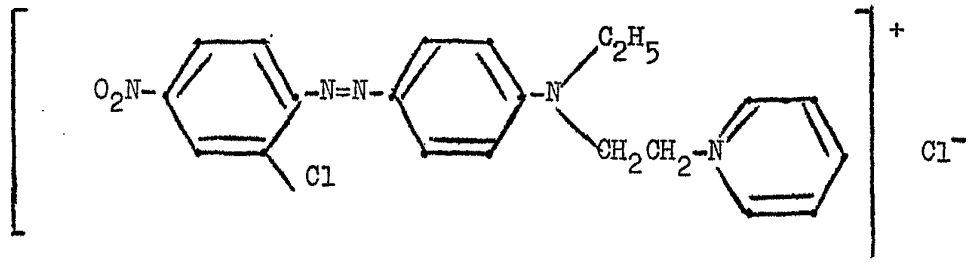
5. La solución de colorante todavía adherida se elimina mediante dos rodillos exprimidores y se deshecha. El cable teñido se enjuaga finalmente por breve tiempo con agua caliente y despues se seca. La concentración de la solución de colorante decrece lentamente desde el elemento S₅ hasta S₁ de modo que la solución de colorante en E abandona la instalación en estado incoloro o aproximadamente incoloro.
- 10.

- Si se inicia la operación de la instalación de modo que primero todos los elementos estén llenos de agua, se logra despues de algunos minutos un estado de equilibrio en lo que se refiere a la concentración de colorantes en los elementos particulares. Después de lograr el estado de equilibrio permanece constante el tono de color del cable teñido con velocidad de dosificación constante y con concentración de dosificación constante incluso después de mucho tiempo.
- 15.

- La siguiente tabla I reproduce las constituciones de los colorantes utilizados:
- 20.

TABLA I

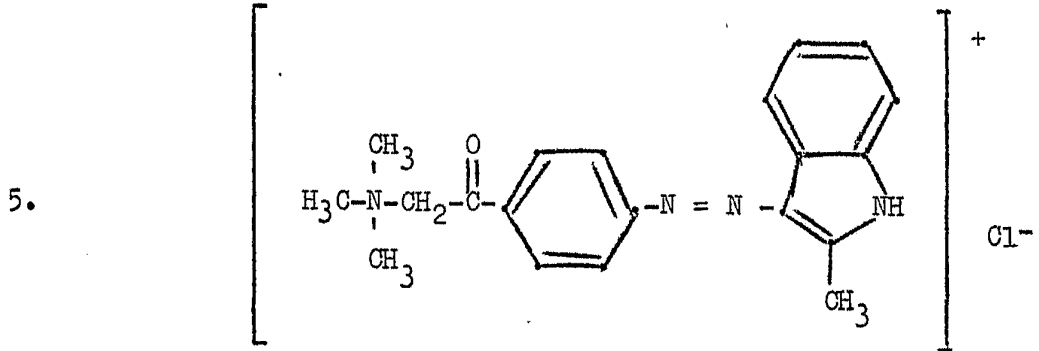
I Colorantes de la fórmula



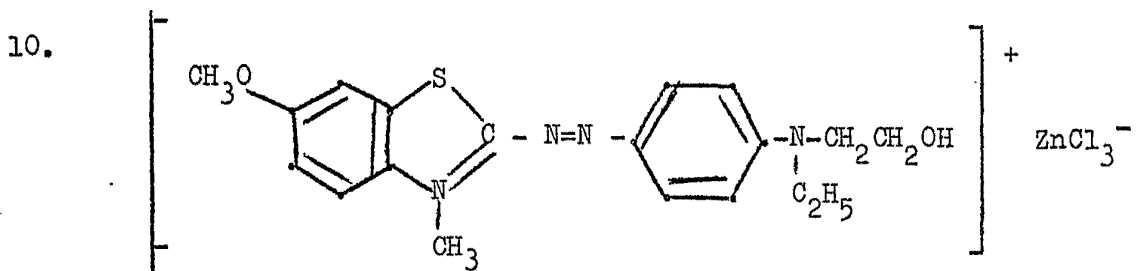
386713



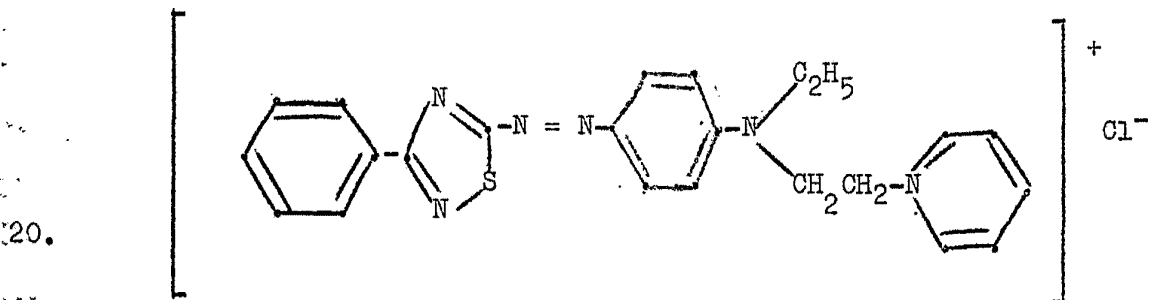
II Colorantes de la fórmula



III Colorantes de la fórmula



15. IV Colorantes de la fórmula



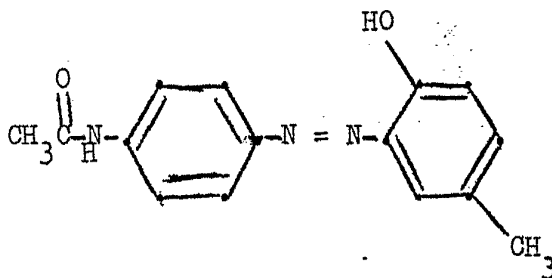
V Colorantes de la fórmula

= 11 =

386713

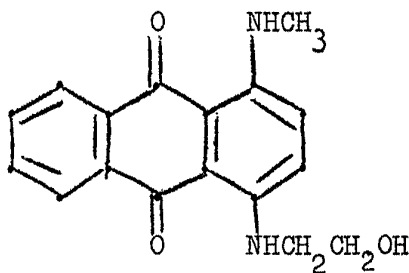


5.



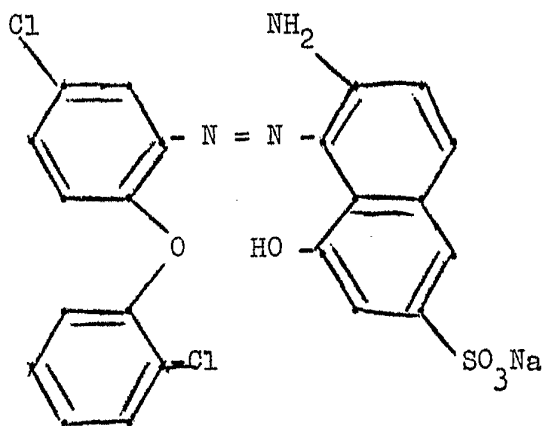
VI Colorantes de la fórmula

10.



VII Colorantes de la fórmula

15.

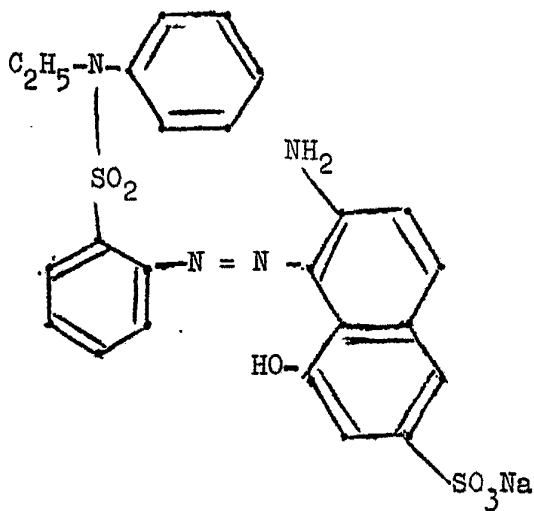


20.

VIII Colorantes de la fórmula

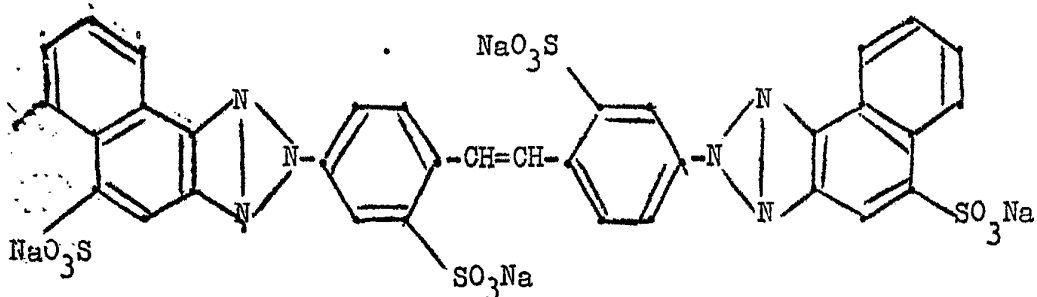


5.



10.

IE Colorantes de la fórmula



20.

La siguiente tabla II indica los componentes utilizados en los ejemplos 1 a 9, sus cantidades, así como las condiciones del teñido. Al final del ejemplo se indica cada vez el tono de color de la fibra de poliacrilonitrilo teñida según la invención.

386713



Tabla II

Ejemplos :			
Colorante	I	2	3
	I	I	I
5. Concentración de la solución de origen	43 g/l	43 g/l	43 g/l
Concentración de ácido acético	2 g/l	2 g/l	2 g/l
Concentración de acetato sódico	2 g/l	2 g/l	2 g/l
Temperatura pH	4.6 30°C	4.6 30°C	4.6 30°C
10. Cantidad de dosificación, solución de origen	110 ml/min	110 ml/min	110 ml/min
Cantidad de dosificación, agua	1700 ml/min	1700 ml/min	850 ml/min
Temperatura del agua	25°C	50°C	50°C
15. Temperatura de los elementos S ₁ - S ₅	36-25°C	48-42°C	48-42°C
Cantidad de cable para hilado PAC	430 g/min	430 g/min	430 g/min
<u>Concentraciones de colorantes relativas*en estado de equilibrio</u>			
20. Elemento S ₅	80%	69%	77%
Elemento S ₄	54%	44%	42%
Elemento S ₃	28%	25%	18%
Elemento S ₂	10%	12%	7%
Elemento S ₁	4%	7%	3%
25. Solución separada	1,6%	0,2%	0,5%
Grado de estirado	95 %	93 %	96 %
Profundidad de color lograda ++	1,05 %	1,02 %	1,06 %
Tono de color de la fibra de poliacrilonitrilo teñida	rojo-oscuro	rojo-oscuro	rojo-oscuro

30. Leyenda: + concentración a la entrada = 100%
 ++ colorante referido al peso de la fibra seca

386713



Tabla II (continuación)

		Ejemplos		
Colorante		4	5	6
		II	II:1,5 g/l I:3,8 g/l III:6,1 g/l	III:4,3 g/l IV:0,12 g/l
5.	Concentración de la solución de origen	160 g/l	-	-
	Concentración de ácido acético	3 g/l	2 g/l	6 g/l
	Concentración de acetato sódico	3 g/l	2 g/l	2 g/l
	Temperatura pH	4,6 35°C	3,4 30°C	3,7 22°C
10.	Cantidad de dosificación, solución de origen	260 ml/min	100 ml/min	130 ml/min
	Cantidad de dosificación, agua	850 ml/min	800 ml/min	800 ml/min
	Temperatura del agua	30°C	aprox. 25°C	aprox. 25°C
15.	Temperatura de los elementos S ₁ - S ₅	38-32°C	38-26°C	37-25°C
	Cantidad de cable para hilado PAC	430 g/min	430 g/min	430 g/min
	<u>Concentraciones de colorantes relativas en estado de equilibrio</u>			
20.	Elemento S ₅	92%	-	-
	Elemento S ₄	56%	-	-
	Elemento S ₃	35%	-	-
	Elemento S ₂	18%	-	-
	Elemento S ₁	8%	aprox. 2%	2%
25.	Solución separada	2,4 %	" 0,2%	2%
	Grado de estirado	91 %	98 %	98%
	Profundidad de color lograda ⁺⁺	4,4 %	0,24 %	0,13%
	Tono de color de la fibra de poliacrilonitrilo teñida	amarillo	gris	azul

30. Leyenda: + concentración a la entrada = 100%
 ++ colorante referido al peso de la fibra seca

386713

Tabla II (continuación)

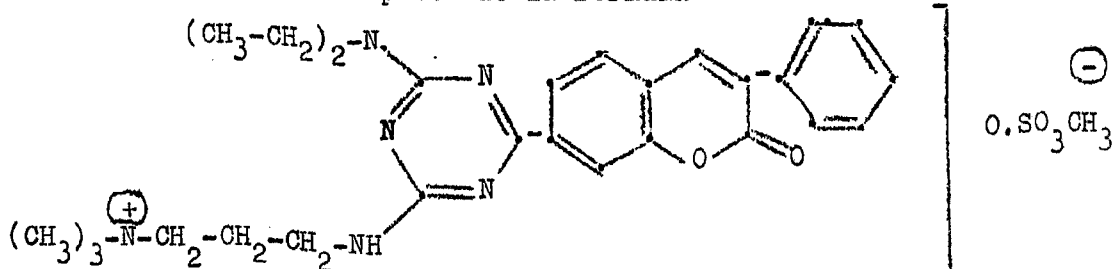
Colorante		Ejemplos		
		7	8	9
		V:35 g/l VI: 7 g/l	VII:88 g/l	VIII:12,6 g IX :62 g/l
5.	Concentración de la solución de origen	-	-	-
	Concentración de ácido acético	-	-	-
	Concentración de acetato sódico	-	-	-
	pH	6,8	6,4	6,4
	Temperatura	48°C	25°C	55°C
10.	Cantidad de dosificación, solución de origen	165 ml/min	110 ml/min	60 ml/min
	Cantidad de dosificación, agua	700 ml/min	1250 ml/min	1700 ml/min
	Temperatura del agua	55°C	30°C	55°C
15.	Temperatura de los elementos S ₁ - S ₅	42-53°C	35-28°C	43-54°C
	Cantidad de cable para hilado PAC	430 g/min	430 g/min	430 g/min
	<u>Concentraciones de colorantes relativas en estado de equilibrio</u>			
20.	Elemento S ₅	-	66 %	-
	Elemento S ₄	-	41 %	-
	Elemento S ₃	-	25 %	-
	Elemento S ₂	-	16 %	-
	Elemento S ₁	-	11 %	-
25.	Solución separada	aprox. 6 %	4 %	aprox. 8 %
	Grado de estirado	aprox. 86 %	88 %	aprox. 84%
	Profundidad de color lograda ++	1,4 %	1.96 =	0.87 %
	Tono de color de la fibra de poliacrilonitrilo teñida	gris	rojo	anaranjado
30.	<u>Leyenda:</u> + concentración a la entrada = 100% ++ colorante referido al peso de la fibra seca			



La presente invención se adapta también preferente-
 mente para el aclarado óptico continuo de fibras fabricadas
 por el procedimiento húmedo. Según la invención pueden uti-
 lizarse aclaradores ópticos dispersables, aniónicos y espe-
 cialmente catiónicos. Pueden pertenecer a las clases más di-
 ferentes. Efectos de aclarado brillantes se obtienen con com-
 puestos aniónicos que se derivan de la clase del estilbeno,
 y con compuestos catiónicos que se derivan de la clase de la
 cumarina. Los dos aclaradores ópticos siguientes se utiliza-
 ron en los ejemplos 10 y 11 de la siguiente tabla III. Los
 componentes utilizados, sus cantidades, las condiciones de
 tratamiento así como el efecto de aclarado logrado se indi-
 can en la tabla III. Por lo demás se procedió como está des-
 crito en el ejemplo 1.

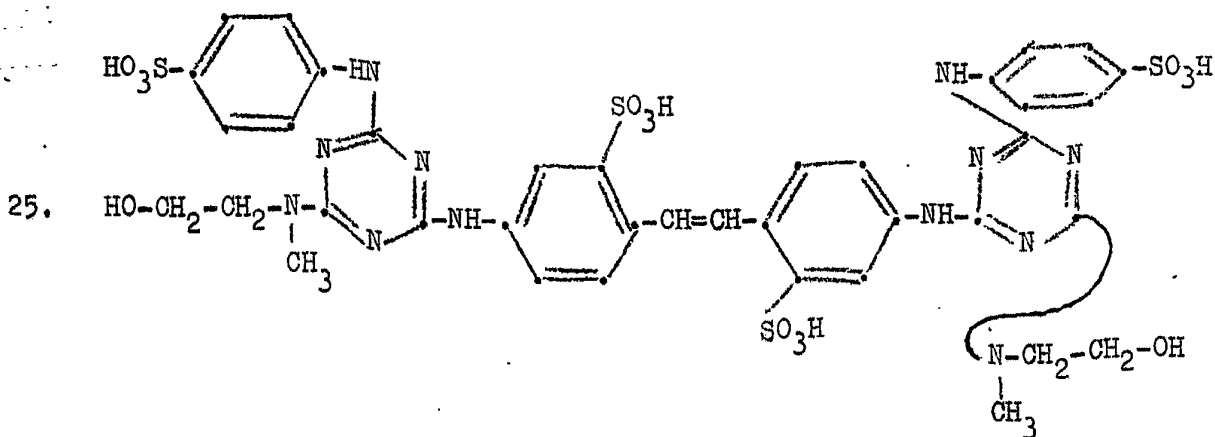
15.

X Aclarador óptico de la fórmula



20.

XI Aclarador óptico de la fórmula



25.

386713

TABLA III



		Ejemplos	
		10	11
		X	XI
Aclarador óptico			
5.	Concentración de la solución de origen	4 g/l	5 g/l
	Concentración de ácido acético	0,5 g/l	-
	Concentración de acetato sódico	0,5 g/l	-
	pH	4,6	6,2
	Temperatura	30°C	40°C
10.	Cantidad de dosificación, solución de origen	110 ml/min	140 ml/min
	Cantidad de dosificación, agua	1700 ml/min	1400 ml/min
	Temperatura del agua	25°C	50°C
15.	Temperatura de los elementos S ₁ - S ₅	36-25°C	48-42°C
	Cantidad de cable para hilado PAC	430 g/min	430 g/min
	<u>Concentraciones relativas⁺ del aclarador óptico en estado de equilibrio</u>		
20.	Elemento S ₅	56 %	58 %
	Elemento S ₄	36 %	42 %
	Elemento S ₃	20 %	25 %
	Elemento S ₂	6 %	7,2 %
	Elemento S ₁	2 %	2,6 %
25.	Solución separada	< 0,1 %	0,2 %
	Grado de estirado	98%	96 %
	Efecto blanqueador logrado ⁺⁺	0,1 %	0,15 %
	Fibra de poliacrilonitrilo logrado	Blanco aclarado	Blanco aclarado

30. Leyenda: + concentración a la entrada = 100%
 ++ aclarador óptico referido al peso de la fibra seca

= 18 =
386713



N O T A

Se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 19173/69 del 23 de Diciembre de 1.969.

5. 1.- Procedimiento para teñir continuamente fibras preparadas en el procedimiento de hilatura en húmedo, en especial para teñir continuamente cable hilado de poliacrilonitrilo en estado hidratado, caracterizado porque la fibra o bien la madeja de fibras se mueve, tras la formación de la fibra sin secado previo, por una solución o bien suspensión de colorante a contracorriente,

10. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración de la solución o bien suspensión de colorante en aquel momento, cuando la fibra deja la solución de colorante, y/o la velocidad relativa de la fibra hacia la solución de colorante se regularán, de forma que en el momento en que la fibra entra en la solución de colorante muestra una concentración igual a cero o por lo menos aproximada a cero.

15. 3.- Procedimiento para teñir continuamente fibras.

20. Según consta en la presente memoria descriptiva que consta de 18 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 22 de Diciembre de 1.970
p.a.

JAIME ISENN

P. P.

Firmado: JOSE F. NIEFO

