

28



PATENTE DE INVENCION

=====  
Case N° 23.945

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>D 01</u>
SUBCLASE <u>F</u>

38 6 7 29

*Memoria Descriptiva*

sobre:

386729

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE FIBRAS QUE CONTIENEN UNA  
DISTRIBUCION UNIFORME DE ADITIVOS

-----

*Solicitante:* AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana, re-  
sidente en Berdan Avenue, Township of Wayne, Estado de  
New Jersey, EE. UU. de A.

-----

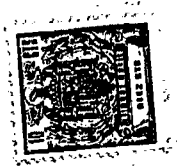
Esta invención se relaciona con un  
procedimiento para la producción de fibras, más particu-  
larmente, esta invención se relaciona con un procedi-  
miento para preparar fibras que contienen, distribuidos  
5. uniformemente en las mismas, aditivos que son solubles

**POOR  
QUALITY**



386729

- 3 -



Todavía, otro método consiste en disolver los aditivos sólidos en un disolvente miscible con la solución de hilatura, mezclar la solución del aditivo con la solución de hilatura de tal modo que el aditivo sólido se precipite como una dispersión uniforme en la solución de hilatura y a continuación hilar en húmedo la mezcla resultante.

Sin embargo, el método anterior, causa un fenómeno tan desagradable como la gelificación de la solución de hilatura, haciéndola incapaz de ser hilada. En efecto, el disolvente empleado en la preparación de la solución del aditivo, que es diferente del utilizado en la formación de la solución polímera pero soluble en dicho disolvente del polímero, reduce la capacidad del disolvente del polímero para el polímero y causa la gelificación de éste.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar fibras que contienen, en las mismas, una distribución uniforme de aditivos, cuyos aditivos, con respecto al procesado de las fibras, se seleccionan entre aquellos que son solubles en agua, volátiles y reactivos en dicho procesado, comprendiendo dicho proceso las siguientes etapas: (a) preparar una solución polímera en un disolvente para dicho polímero, comprendiendo este último un 5 % - 30 % en peso aproximadamente basado en el peso total de dicha solución; (b) preparar una dispersión uniforme de dicho aditivo con un compuesto orgánico inerte que sea insoluble en dicha solución polímera y en agua, con un punto de ebullición superior a 250°C aproximadamente y un punto

386729



- de fusión inferior a 120°C aproximadamente, estando presente dicho aditivo en una cantidad de hasta un 70 % en peso aproximadamente, basado en el peso total de dicha dispersión; (c) mezclar dicha dispersión del aditivo y dicha solución polímera, mediante una agitación con elevado esfuerzo cortante, siendo la cantidad del polímero en dicha mezcla del 30 % en peso como mínimo, basado en el peso total del polímero y aditivo en la misma; y (d) hilar en húmedo inmediatamente dicha mezcla para formar las fibras.
- 5.
- 10.

- De acuerdo con el proceso de la presente invención, el empleo de un compuesto orgánico en la formación de la dispersión del aditivo evita la pérdida o reacción del aditivo durante el procesado de las fibras y permite que los aditivos realicen las modificaciones de propiedades en las fibras finales formadas. El proceso permite ventajosamente la incorporación de grandes cantidades de aditivo en las fibras así producidas y de este modo permite la obtención de grandes grados de modificaciones de propiedades con aditivos que anteriormente no sobrevivían en el procesado de las fibras. El aditivo, que está uniformemente distribuido en las fibras formadas, permite la obtención de fibras con excelentes propiedades.
- 15.
- 20.

- La mezcla de solución polímera y dispersión del aditivo, se extruye generalmente en un líquido coagulante en un periodo de tiempo, después del mezclado, tal corto como sea posible para formar un filamento. El líquido coagulante puede ser cualquiera de los convencionalmente utilizados para el polímero empleado
- 25.
- 30.

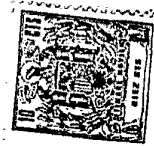
386729



- como material formador del filamento. A continuación, después de separar el disolvente del polímero contenido en el filamento coagulado por operaciones tales como lavado y extracción, se aplican post-tratamientos bien conocidos, tales como estirado, secado y tratamiento térmico a los citados filamentos con el fin de obtener las fibras deseadas en las que el aditivo se encuentra uniformemente distribuido. El aditivo permanece en la fibra mantenido en su sitio por el compuesto orgánico y las modificaciones de propiedades son duraderas.
- 5.
- 10.

- La mayor parte de los polímeros formadores de fibras convencionalmente conocidos pueden convertirse en fibras empleando el proceso de la presente invención. Polímeros útiles son las poliamidas, por ejemplo, nylons; poliésteres, por ejemplo, poli(tereftalato de etilenglicol); polímeros vinílicos, por ejemplo, cloruro de polivinilo y alcohol polivinílico; y polímeros acrílicos, por ejemplo, poliacrilonitrilo y copolímeros del mismo con uno o más monómeros vinílicos copolimerizables con aquél. Los disolventes adecuados para utilizar se con tales polímeros en la hilatura en húmedo son ya conocidos. Una versión preferida del proceso de la presente invención implica el uso de polímeros de acrilonitrilo y la hilatura en húmedo de tales polímeros disueltos en soluciones de sales inorgánicas. Al objeto de simplificar, el proceso de la presente invención se describirá en términos de esta versión preferida, si bien ha de entenderse que la invención no se limita a dicha versión.
- 15.
- 20.
- 25.

30. En el proceso de la presente invención



son útiles numerosas soluciones de hilatura que contienen productos de polimerización de acrilonitrilo disueltos en disolvente adecuados. Por ejemplo, son útiles en la presente invención los polímeros y disolventes descritos en la patente USA N° 2.948.581, de Cummings, del 9 de agosto de 1960, así como los descritos en otras patentes, citadas en la presente Memoria.

5.

Los productos de polimerización de

acrilonitrilo típicos son aquellos que contienen por lo menos un 70 % en peso, basado en el peso total del polímero de acrilonitrilo, siendo el resto uno o más monómeros copolimerizables con el mismo y que contienen un grupo  $CH_2 = C <$ . Por ejemplo, monómeros ilustrativos son:

10.

ésteres vinílicos, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo y butirato de vinilo; haluros de vinilo y haluros de vinilideno, tales como cloruro de vinilo, bromuro de vinilo, fluoruro de vinilo, cloruro de vinilideno, bromuro de vinilideno y fluoruro de vinilideno; al-

15.

coholes alílicos, tales como alcohol alílico, alcohol metálico y alcohol etalílico; ésteres de alcoholes alílico, metálico y otros alcoholes monohídricos insaturados de ácidos monobásicos, tales como acetatos y lauratos de alilo y metalilo; ácidos acrílicos y ácidos alca-

20.

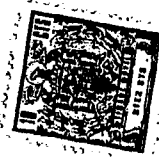
crílicos, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido metacrílico; ésteres y amidas de los ácidos anteriores, tales como acrilatos de metilo, etilo, propilo y butilo, así como los correspondientes metacrilatos,

25.

acrilamida, metacrilamida, N-metil, N-etil, N-propil y N-butil-acrilamidas y metacrilamidas; metacrilonitrilo,

30.

etacrilonitrilo y otros acrilonitrilos sustituidos con



386729

- hidrocarburos; ácidos sulfónicos insaturados y sus sales, tales como ácido alilsulfónico, ácido metililsulfónico, ácido estireno sulfónico y sus sales de sodio y potasio; hidrocarburos alifáticos insaturados, tal como isobutileno; y otros compuestos diversos que tienen un grupo  $\text{CH}_2 = \text{CH} <$  en los mismos. En adición, los ésteres alquílicos, por ejemplo de ácidos policarboxílicos,  $\alpha, \beta$ -insaturados, tales como ésteres de dimetilo, dietilo, dipropilo y dibutilo de los ácidos maleico, fumárico y citracónico, producen unos copolímeros útiles con el acrilonitrilo. En los casos preferidos, el polímero contendrá como mínimo un 80 % en peso de acrilonitrilo, basado en el peso total del polímero.

- Generalmente, el peso molecular (promedio) de un polímero de acrilonitrilo útil será del orden de 25.000 a 300.000 aproximadamente, con preferencia de 50.000 a 100.000. El peso molecular se determina a partir de la viscosidad en dimetilformamida del polímero y mediante el empleo de la ecuación de Standinger (véase la patente USA N° 2.404.713).

- Como disolventes típicos para los polímeros de acrilonitrilo, se pueden mencionar a los disolventes orgánicos, tales como dimetilformamida, dimetil acetamida, carbonato de etileno y dimetilsulfóxido, y los disolvente inorgánicos, tales como las soluciones acuosas concentradas de sales inorgánicas, como son el tiocianato sódico y el cloruro de zinc, como un ejemplo. Los disolventes preferidos para los polímeros de acrilonitrilo son las soluciones acuosas de sales inorgánicas.

- En la realización del proceso de la



- presente invención, es necesario el empleo, como compues-  
to orgánico utilizado para formar la dispersión del adi-  
tivo, de un compuesto que sea sustancialmente insoluble  
en agua y en la solución polímera, con preferencia mos-  
trando una solubilidad en cualquiera de ambos casos in-  
ferior a 0,5 % aproximadamente, a 50°C, y, al mismo tiem-  
po, que pueda disolverse dispersar al aditivo. Como an-  
tes se ha indicado, el compuesto orgánico deberá tener  
también un punto de ebullición superior a 250°C aproxima-  
damente y un punto de fusión inferior a 120°C aproxima-  
damente. Igualmente, el compuesto orgánico deberá ser  
inerte, es decir, no deberá reaccionar con el aditivo, el  
disolvente del polímero, o con el polímero. También es  
deseable que el compuesto orgánico, cuando está en forma  
de una dispersión con el aditivo, se mantenga con la flui-  
dez suficiente cuando se añade a la solución polímera.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.

En unas versiones preferidas, es de-  
cir, cuando se utiliza un polímero de acrilonitrilo en  
una solución acuosa concentrada de una sal inorgánica,  
tal como tiocianato sódico, tiocianato de litio, cloruro  
de zinc o cloruro cálcico, por ejemplo se ha encontrado  
un compuesto orgánico adecuado entre las n-parafinas, ta-  
les como parafina fluida y cera de parafina; parafinas  
halogenadas, tal como parafina clorada; fenoles sustitui-  
dos con hidrocarburos alifáticos de cadena larga, tales  
como nonilfenol y paraoctilfenol; compuesto aromáticos  
halogenados y nitrados, tales como bifenilo y nitrobife-  
nilo clorados; compuestos aromáticos policíclicos multi-  
sustituídos, tal como dinonil-naftaleno; ésteres de áci-  
dos grasos superiores, tales como oleato de butilo, olea



- to de amilo, oleato de hexilo, oleato de tetrahidrofurfu  
rilo, oleato de fenilo, oleato de bencilo, abietato de  
metilo, abietato de etilo y abietato de fenilo; ésteres  
de ácidos grasos dibásicos, tales como aditatto de te-  
trahidrurfurfurilo, adipato de 2-etilhexilo, acelato de  
5. 2-etilbutilo y sebacato de octilo; ésteres de alcoholes  
dihídricos, tales como dibenzoato de dietilenglicol y  
di-2-etilhexoato de trietilenglicol; ésteres de áci-  
dos, tales como acetilricinolato de metilo, acetilricino  
10. lato de butilo, acetilricinolato de hexilo, glicolato de  
butilftalilbutilo y acetilcittrato de tri(2-etilhexilo);  
ésteres del ácido ftálico, tales como ftalatos de n-oc-  
tilo, isooctilo, caprilo, octadecilo, decilo, y butil-  
bencilo; ésteres del ácido fosfórico, tales como fosfatos  
15. de n-octilo, isooctilo, caprilo, octadecilo, decilo y  
butilbencilo; y mezclas de los mismos. El compuesto or-  
gánico específico a seleccionar dependerá del aditivo  
particular empleado. En general, se prefiere que el adi-  
tivo y el compuesto orgánico formen una solución.
20. Si los aditivos deseados están uni-  
formemente distribuidos dentro de las fibras, pueden efec-  
tuarse numerosas modificaciones de propiedades. Por ejem-  
plo, los aditivos que sirven como agentes desinfectantes,  
ignífugos, pigmentos nacar, luminiscentes, desodo-  
25. rantes, ablandadores, perfumes y agentes antistáticos,  
constituyen unos pocos de la amplia variedad que puede  
ser empleada. Por ejemplo, se pueden mencionar como ejem-  
plos específicos, a los perfumes tales como anisol, ace-  
tofenona, acetil Eugenol, anisaldehido, anetol, acetato  
30. de isoamilo, salicilato de isoamilo, etilvanilina, euge-



386729

- 5. nol, propionato de etilo, y citronelal, valerato de iso- amilo, butilato de isobutilo, isovalerato de etilo, pro- pionato de etilo e hidroxicitronelal; estabilizadores, tales como salicilato de plomo; pigmentos, tales como blanco de plomo, óxido de zinc y azul marino; agentes an- tiestáticos, tales como la sal sódica de cetilsulfato de polioximetileno, polioxietilenoctilamina y aductos de óxido de etileno de alquilfonoles; ablandadores, tales como cloruro de trimetildodecilamonio y monolaurato de sorbitan; ignífugos, tales como metaborato de bario y fosfato ácido de metilo; y fungicidas tales como el ace- tata de fenilmercurio y oxido de bis(trimetil-estaño).

- 10. Para preparar la mezcla de solución polímera y dispersión sólida de aditivo puede utilizarse cualquier tipo de agitador de elevado esfuerzo cortante. En el comercio se encuentran disponibles diversos tipos de agitadores procedentes de un gran número de fabrican- tes bajo una gran variedad de nombres comerciales.

- 15. A continuación la invención se ilus- tra por los siguientes ejemplos, en los cuales todos los porcentajes y partes se indican en peso, a menos que se especifique lo contrario.

**EJEMPLO 1**  
 =====

- 20. La solución polímera utilizada para preparar las fibras consistía en lo siguiente:
- 25. 12 partes de copolímero de acrilonitrilo: acrilato de me- tilo, 90 : 10
- 88 partes de tiocianato sódico acuoso al 44 %



La dispersión del aditivo consistía en  
20 partes de dimetilditiocarbamato de zinc  
80 partes de glicolato de butilftalilbutilo

5. La dispersión, cuando se calentó, se hizo fluida y transparente.

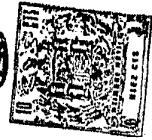
10. La dispersión fluida del aditivo se mezcló en el polímero en una relación de 1 : 99 respectivamente empleando un mezclador de elevado esfuerzo constante (Pipe Line Homomixer fabricado por Special Machine Chemical, Engineering Company, Japón) y la mezcla resultante se hiló inmediatamente en un baño coagulante acuoso conteniendo tiocianato sódico al 12 %. La hilera contenía 50 orificios, cada uno de ellos con un diámetro de 0,12 mm y el baño coagulante se mantuvo a una temperatura de -2°C. El filamento coagulado se lavó con agua, se estiró en agua hirviendo, en una relación de estirado de 10 : 1, y se relajó con vapor de agua a 125°C. La fibra experimentó una contracción del 30 % durante la relajación, obteniéndose una fibra de 3 deniers.

20. El aditivo empleado fué un fungicida y se llevaron a cabo ensayos para comprobar la eficacia contra el crecimiento de hongos, empleando procedimientos standard normales en los cultivos de mohos.

25. Los resultados de los ensayos fungicidas se indican en la Tabla I.

EJEMPLO COMPARATIVO A  
=====

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, con cada uno de los materiales, con la excepción de



que se omitió el glicolato de butilftalilbutilo.

Se llevaron a cabo ensayos fungicidas con las fibras obtenidas, indicándose los resultados en la Tabla I igualmente.

5.

EJEMPLO COMPARATIVO B

=====

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, con todos los materiales detallados, con la excepción de que se omitió el dimetilditiocarbamato de zinc. Se llevaron a cabo ensayos fungicidas con las fibras obtenidas, indicándose igualmente en la Tabla I los resultados obtenidos.

10.

T A B L A I

=====

15.

15.

20.

<u>Ejemplo</u>	<u>Aditivos</u>	<u>Efecto fungicida</u>	
		<u>Inicial</u>	<u>Después de 3 lavados</u>
1	dimetilditiocarbamato de zinc, más glicolato de butilftalilbutilo	activo	activo
A	dimetilditiocarbamato de zinc	ligeramente activo	inactivo
B	glicolato de butilftalilbutilo	inactivo	inactivo

386729



Como puede verse a partir de la Tabla I, el proceso de la presente invención, cuando se emplea con un fungicida inicialmente activo, efectúa una durabilidad con el mismo.

5.

EJEMPLO 2

=====

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, con todos los materiales, excepto que la dispersión del aditivo se sustituyó por lo siguiente:

- 15 partes de acetato de octadecilamina
- 10. 85 partes de fosfato de tricresilo

Esta dispersión del aditivo estaba en forma de una solución.

- 15. La fibra obtenida se evaluó con respecto al amarilleamiento, efecto en el agotamiento del tinte de los aditivos y naturaleza de la mano o tacto de la misma. Los resultados se indican en la Tabla II.

EJEMPLO COMPARATIVO C

=====

- 20. Se repitió el procedimiento del ejemplo 2, con todos los materiales detallados con excepción de que se omitió el fosfato de tricresilo.

La fibra obtenida se evaluó como en el ejemplo 2, indicándose igualmente en la Tabla II los resultados obtenidos.



EJEMPLO COMPARATIVO D  
=====

Se repitió el procedimiento del ejemplo 2, con todos los materiales detallados, con la excepción de que se omitió el acetato de octadecilamina.

5.

La fibra obtenida se evaluó como en el ejemplo 2, y los resultados obtenidos se indican también en la Tabla II.

10.

En la Tabla II siguiente, el tanto por ciento de agotamiento se determinó sometiendo a las fibras a un teñido con Color Index Basic Blue 2 y registrando el grado en el cual desaparecía el tinte del baño de teñido, siendo la cantidad de tinte por peso de fibra la misma en cada caso, con el fin de obtener porcentajes relativos.

15.

El amarilleamiento se determinó disponiendo una serie de las mismas muestras de fibras en una disposición en paralelo y determinando los valores de reflexión de la luz a longitudes de onda de 453,553 y 595 milimicras, empleando un bloque de óxido de magnesio como patrón. El amarilleamiento se calculó entonces a partir de la siguiente ecuación:

20.

$$\text{Amarilleamiento} = \frac{R_{595} - R_{453}}{R_{553}}$$

en la que los valores R son los valores de reflectancia obtenidos a las diversas longitudes de onda. Los valores superiores de amarilleamiento son indeseables.

25.

La plasticidad se obtuvo evaluando a

386729



5. mano las muestras de fibras. Una plantilla de 10 expertos en tales evaluaciones evaluaron las muestras de fibras en una serie de cinco evaluaciones con un valor numérico de 5 asociado con el grado más elevado de plasticidad. Los resultados de las graduaciones numéricas efectuadas por los 10 expertos fueron entonces promediados registrándose el valor promedio como la plasticidad.

T A B L A II  
=====

	Ejemplo N°		
10. Aditivos en las fibras (%) <sup>1</sup> fosfato de octadecilamina- acetato tricresilo	2	C	D
Amarilleamiento (%)	5,0	10,8	4,7
Agotamiento de tinte (%)	97,1	70,9	98,9
<u>Plasticidad (muestras teñidas)</u>			
15. Inicial	4,7	4,5	1,9
Después de 3 lavados	4,4	2,8	2,0

<sup>1</sup> Basado en el peso de las fibras

20. Los datos de la T<sub>a</sub>bla II muestran que las fibras tratadas con el proceso de la presente invención poseen un equilibrio superior de amarilleamiento reducido, alto agotamiento de tinte y elevada plasticidad, inicialmente y después del lavado, que las obtenidas con las fibras de los ejemplos comparativos.

386729

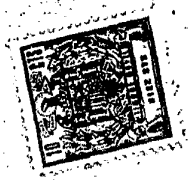
NOTA  
=====



- 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.
5. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Japón, nº SHO 44-103662 de 22 de diciembre de 1969, acogiéndose por lo tanto a
10. los beneficios que concedan los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita una Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE FIBRAS QUE CONTIENEN UNA DISTRIBUCION UNIFORME DE ADITIVOS, caracterizándose por lo siguiente:
- 15.
20. 1.- Procedimiento para la preparación de fibras que contienen una distribución uniforme de aditivos, cuyos aditivos, con respecto al procesado de las fibras, se eligen entre aquellos que son solubles en agua, volátiles y reactivos en dicho procesado, caracterizado porque comprende: (a) preparar una solución polímera en un disolvente para el polímero, incluyendo dicho polímero de 5 a 30 % aproximadamente, en peso, basado en el peso total de dicha solución; (b) preparar una dispersión uniforme de dicho aditivo con un compuesto orgánico inerte que es insoluble en dicha solución polímera y en agua con un punto de ebullición superior a 250°C aproximadamente y un punto de fusión inferior a 120°C aproximadamente, estando presente dicho aditivo sólido.
- 25.
- 30.

POOR  
QUALITY

ME



do en una cantidad de hasta un 70 % en peso aproximadamente, basado en el peso total de dicha dispersión; (c) mezclar dicha dispersión del aditivo y dicha solución polimérica, con agitación a elevado esfuerzo cortante, siendo la cantidad de polímero en dicha mezcla de por lo menos el 30 % en peso, basado en el peso total de polímero y aditivo sólido en la misma; y (d) hilar en húmedo inmediatamente dicha mezcla para formar fibras.

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho polímero es un polímero de acrilonitrilo que contiene al menos 70 % en peso aproximadamente de acrilonitrilo.

15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el disolvente para el polímero es una solución acuosa concentrada de una sal inorgánica.

20. 4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la hilatura en húmedo se realiza mediante el empleo de una solución acuosa de una sal inorgánica como coagulante.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque dicho polímero es un copolímero de acrilonitrilo:acrilato de metilo 90 : 10.

25. 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque dicho aditivo es un fungicida.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque dicho fungicida es dimetil tiocarbamato de zinc.

30. 8.- Procedimiento según la reivindi-

ME



386729

cación 7, caracterizado porque dicho fungicida se dispersa en glicolato de butilftalilbutilo.

5. 9.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque dicho aditivo es acetato de octadecilamina.

10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto orgánico inerte es fosfato de tricresilo.

10. 11.- Procedimiento para la preparación de fibras que contienen una distribución uniforme de aditivos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 18 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15.

Madrid, 28 ABR. 1973

AMERICAN CYANAMID COMPANY

A. GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ  
P. P. Firmados L. Gasta Ferraz  
*[Handwritten signature]*

*me*