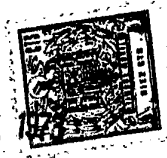


14 JUN. 1943



PATENTE DE INVENCION

Case Nº 23.235

387089

Memoria Descriptiva
sobre:

Procedimiento para mejorar la estabilidad dimensional de fibras de polímeros de acrilonitrilo bajo condiciones húmedas calientes.

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

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE D.06.
SUECLASE c

Esta invención se relaciona en general con fibras preparadas a partir de polímeros de acrilonitrilo y más particularmente con un método para mejorar la estabilidad dimensional de tales fibras bajo condiciones húmedas y calientes.

5.

**POOR
QUALITY**



- Se han propuesto varios procedimientos para preparar fibras a partir de homopolímeros, copolímeros y terpolímeros de acrilonitrilo y similares. Tales procedimientos implican la disolución del polímero en un adecuado disolvente del mismo y el hilado de fibras a partir de tal disolución mediante extrusión de las mismas a través de una hilera a un baño coagulante. Uno de tales procedimientos se describe en la patente estadounidense nº 2.588.730 de Cresswell. De acuerdo con el procedimiento de éste, se extrusiona una solución del polímero coagulable en agua en un coagulante acuoso mantenido a una temperatura no superior a +10°C aproximadamente.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Una desventaja de las fibras preparadas hasta ahora a partir de polímeros de acrilonitrilo, es la falta de estabilidad dimensional bajo condiciones calientes y húmedas. Los tejidos preparados con tales fibras tienden a contraerse o alargarse cuando se tiñen, se lavan o se presionan con vapor de agua. La tendencia de las fibras a contraerse se ha eliminado más o menos mediante una precontracción de aquellas con vapor de agua a presión después de haberse orientado tales fibras mediante estirado. Por ejemplo, el procedimiento descrito en la patente estadounidense nº 2.920.934 no sólo reduce la fibrilación, sino que también reduce la contracción de la resultante fibra. De acuerdo con dicho procedimiento, las fibras preparadas con polímeros que contienen por lo menos un 70% de acrilonitrilo se someten a vapor de agua húmedo en un autoclave a una presión de 2,1 a 4,2 kg/cm² manométricos

387089

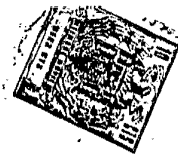


-3-

5. y a una temperatura a la que las fibras de tal composición polímera se contraen. Como resulta más evidente por la tabla 1, columna 8, de la patente, el alargamiento de las fibras contraídas y recocidas es superior al de una fibra sin recocer de la misma composición.

10. Otro procedimiento para mejorar la calidad de los filamentos preparados con polímeros que contienen acrilonitrilo mediante su tratamiento con vapor de agua, se describe en la patente estadounidense nº 3.101.245. Tal procedimiento combina una operación de secado bajo humedad controlada con un subsiguiente tratamiento con vapor de agua. Los filamentos se someten, mientras están relajados, a vapor de agua a una temperatura comprendida entre 105 y 160°C. bajo unas
15. condiciones en las que aquéllas se contraen. El alargamiento de la fibra aumenta como se indica en la patente. Aunque el procedimiento de las patentes estadounidenses Nos. 2.920.934 y 3.101.245 produce una fibra
20. dotada de perfeccionada capacidad de tejido, reducida tendencia a la contracción y reducida fibrilación, tales fibras presentan la desventaja de alargarse bajo condiciones calientes y húmedas, siendo por consiguiente indeseables para la producción de tejidos que son
25. tejidos, lavados o prensados con vapor de agua por piezas.

30. Por consiguiente, es un objeto de esta invención proporcionar un perfeccionado procedimiento para el post-tratamiento de filamentos extrusionados, preparados mediante hilado de una solución de un polímero que contiene acrilonitrilo. Otro objeto de la inven-



- ción es proporcionar un procedimiento para mejorar la estabilidad dimensional de una fibra preparada con un polímero que contiene acrilonitrilo, mediante un procedimiento de hilado en húmedo. Otro objeto de la invención es proporcionar un método para producir fibras de acrilonitrilo adaptadas para usarse en la producción de tejidos que han de exponerse a condiciones de calor y humedad, tales como lavado en agua o prensado con vapor de agua. Otro objeto de la invención es proporcionar una fibra producida mediante hilado de una solución de un polímero que contiene acrilonitrilo, que posee buena flexibilidad combinada con una perfeccionada estabilidad dimensional bajo condiciones de calor y humedad.
5. Los citados objetos y otros que resultarán evidentes con la siguiente descripción, se consiguen de acuerdo con esta invención, en términos generales, disponiendo un procedimiento en el que se hilan filamentos orientados por estiramiento, relajados y secados, a partir de una solución de un polímero que contiene por lo menos un 95% aproximadamente de acrilonitrilo, sometándose a vapor de agua húmedo bajo presión, pero a una temperatura inferior a aquélla a la que el filamento puede contraerse. Se ha observado que las fibras hiladas a partir de una solución de un polímero que contenga por lo menos un 95% en peso aproximadamente de acrilonitrilo y calentadas con vapor de agua húmedo a presión, a una temperatura superior a unos 120°C, pero inferior a aquélla a la que pueden contraerse, presentan menos tendencia a alargarse bajo condi-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

387089



-5-

- ciones de calor y humedad que unas fibras similares, pero no tratadas. Además, la flexibilidad de la fibra no es nocivamente afectada por la operación de tratamiento con vapor de agua, siempre que la composición del polímero a partir de la cual se hila la fibra contenga por lo menos un 95% de acrilonitrilo y la temperatura máxima alcanzada por la fibra mientras se somete a vapor de agua sea inferior al punto en que se contrae mientras se encuentra en estado relajado o sin tensión.
5. La máxima temperatura permisible del vapor de agua variará de una composición polímera a otra, dependiendo de la temperatura a la que se inicie la contracción. Por ejemplo, una fibra orientada y secada, dotada de una composición de 90 partes aproximadamente de acrilonitrilo y 10 partes de metacrilato metílico, se contraerá al calentarse con vapor de agua húmedo a 125°C.
10. Sin embargo, una fibra hilada a partir de un homopolímero de acrilonitrilo puede calentarse con vapor de agua hasta unos 160°C sin que se produzca una contracción apreciable, mientras que una fibra hilada de un copolímero del 5% aproximadamente de metacrilato metílico y un 95% aproximadamente de acrilonitrilo no deberá calentarse por encima de unos 150°C. Por regla general, en todas las composiciones polímeras consideradas por la invención, la fibra se calienta por encima de unos 100°C, considerando el procedimiento preferido el calentamiento de la fibra con vapor de agua a presión, a una temperatura de 120 a 150°C aproximadamente.
15. 20. 25.

30. En términos generales, en la preparación de la fibra dotada de perfeccionada estabilidad dimensio-



- nal bajo condiciones de calor y humedad proporcionadas por esta invención, se disuelve un homopolímero o copolímero que contenga por lo menos un 95% en peso aproximadamente de acrilonitrilo, en un adecuado disolvente del mismo, se extrusiona en un baño coagulante acuoso para formar filamentos gelificados y seguidamente estos filamentos se lavan hasta liberarlos sustancialmente de disolvente, se orientan, se secan y se calientan con vapor de agua a presión en estado
5. relajado, al tiempo que se evita una temperatura a la que las fibras se contraigan en cualquier medida apreciable. El estirado de los filamentos gelificados antes del lavado y de nuevo después de éste para orientar las moléculas polímeras, mejora la resistencia de las fibras. Preferiblemente, los filamentos se estiran en aire antes de liberarse del disolvente mediante lavado y se estiran de nuevo después del lavado y antes del secado. El segundo proceso de estirado se realiza preferiblemente en agua a unos 80°C o más. De ordinario,
10. las fibras se estiran solamente a 2 a 4 veces su longitud original en aire, estirándose luego a 10 o más veces su longitud original en agua caliente. Sorprendentemente, se ha observado que, aunque no se produce ninguna contracción o cambio visible en la fibra cuando se calienta con vapor de agua, tal como se hace en la presente invención, la estabilidad dimensional bajo condiciones de calor y humedad mejora, como queda evidenciado por una disminución en la tendencia de la fibra a deformarse cuando se expone a agua caliente. Por alguna razón inexplicable, la disminución
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

387089



-7-

de tal tendencia no se ha obtenido cuando se tratan mediante el procedimiento térmico de esta invención fibras hiladas a partir de polímeros que contienen menos del 95% aproximadamente de acrilonitrilo.

5. La estabilidad de las fibras bajo condiciones de calor y humedad puede determinarse sometién-
dolas a un ensayo de deformación. Este ensayo es uno
normal usado por la industria y difiere de otros ensa-
yos de resistencia estática en que se tiene en cuenta
10. el elemento tiempo. En la realización de tal ensayo,
las fibras se montan sobre abrazaderas en forma de es-
piral de 5 a 10 cm. de longitud. Se suspende una carga
de 0,1 g por denier de la fibra del extremo inferior
de la espiral. La fibra cargada se coloca en agua a
15. 90°C y se mide su longitud al cabo de 1 minuto y de
nuevo al cabo de 10 minutos de permanencia en el agua.
El cambio de longitud o deformación al cabo de 1 minu-
to se conoce por E_1 . El cambio de longitud tras 10 mi-
nutos de exposición al agua se conoce por E_{10} . Δ defor-
20. mación es E_{10} menos E_1 ó el cambio de longitud entre el
primer y el décimo minuto de exposición.
- El procedimiento proporcionado por esta in-
vención reduce la tendencia a la deformación de las fi-
bras producidas por hilado de cualquier polímero, copo-
25. límero, terpolímero o similar que contenga por lo menos
un 95% en peso aproximadamente de acrilonitrilo, de ma-
nera que puede utilizarse cualquiera de los diversos
procedimientos de hilado en húmedo para preparar el fi-
lamento gelificado. Un procedimiento preferido es el
30. descrito por Cresswell en la patente estadounidense



- nº 2.558.730, pero si se desea puede usarse cualquiera de los otros procedimientos de hilado en húmedo conocidos en el arte. Las fibras resultantes del hilado en húmedo, orientación por estirado y lavado pueden secarse por cualquier procedimiento adecuado, incluyendo al descrito por Robertson y colaboradores en la patente estadounidense nº 2.984.912. Las fibras pueden relajarse antes del secado mediante contracción con vapor de agua o bien pueden relajarse después del secado. El relajamiento o contracción de las fibras comunica a éstas una mayor flexibilidad, Como se requieren unas elevadísimas temperaturas para relajar fibras dotadas de una composición de más del 95% de acrilonitrilo después del secado, es más práctico y preferible relajarlas antes del secado. Al relajar o contraer fibras antes del secado, se usan temperaturas de unos 70°C y superiores. Las fibras no deberán estirarse durante el tratamiento con vapor de agua de la presente invención, al objeto de evitar una subsiguiente contracción bajo condiciones de calor y humedad.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Como se indica anteriormente, el polímero a partir del cual se producen las fibras puede ser un homopolímero de acrilonitrilo o cualquier otro polímero que contenga por lo menos un 95% en peso de acrilonitrilo y otro monómero o dos o más monómeros que sean polimerizables con el acrilonitrilo. Puede usarse cualquier adecuado monómero etenoide que contenga un grupo $\text{CH}_2=\text{C}=\text{}$ que sea polimerizable con acrilonitrilo, considerándose su uso en una proporción de hasta el 5% en peso aproximadamente en el polímero. Algunos ejemplos
- 25.
- 30.

387089



-9-

5. específicos de adecuados monómeros son el metacrilato metílico, acrilato metílico, acetato vinílico y similares. Otros monómeros y polímeros adecuados se describen en la patente estadounidense nº 2.883.260 y en otras fuentes relacionadas con esta técnica.

10. En la preparación de la solución a extrusionar en la producción de las fibras, el polímero puede disolverse primero en un adecuado disolvente para formar un dope hilable o bien puede prepararse el polímero polimerizando monómero o monómeros en el disolvente a emplear en el dope hilable. Puede usarse cualquier adecuado disolvente soluble en agua para el polímero, tal como por ejemplo dimetil-acetamida, dimetil-formamida, carbonato etilénico, los tiocianatos metálicos descritos en la patente estadounidense 15. nº 2.588.730 de Cresswell, etc. Los filamentos pueden extrusionarse en cualquier baño acuoso adecuado, tal como por ejemplo los descritos en la citada patente de Cresswell.

20. En los siguientes ejemplos, todas las partes son en peso, salvo indicación en contrario.

Ejemplo 1 -

25. Se prepara una solución de hilado disolviendo aproximadamente 11,2 partes de homopolímero de poliacrilonitrilo en unas 88,8 partes de una solución acuosa al 50% de tiocianato sódico. Se extrusiona la solución hilable a través de una hilera sumergida en un baño coagulante acuoso que contiene aproximadamente un 14% de tiocianato sódico a una temperatura de 0°C aproximadamente. Los resultantes filamen- 30.



- tos se retiran del baño coagulante, se estiran en aire aproximadamente al doble de su longitud original y se lavan con agua a temperatura ambiente, hasta haberse eliminado sustancialmente todo el disolvente.
5. Luego se estiran los filamentos en agua a unos 98°C, aproximadamente cinco veces su longitud lavada o, en otras palabras, a unas diez veces su longitud anterior al estirado en aire. Se sumergen en agua madejas de los filamentos hidrogelificados y estirados a unos
10. 85°C y se dejan relajar durante 10 minutos a 85°C aproximadamente. Se retiran las madejas después de haberse enfriado el agua a temperatura ambiente (aproximadamente 20°C). Los filamentos se relajan aproximadamente un 19% de su longitud totalmente estirada. Seguidamente
15. se acondicionan las madejas en un horno que tiene una atmósfera de unos 127°C. en seco y de unos 60°C en húmedo, dejándose allí hasta su secamiento. Los filamentos se relajan en un 37% adicional de su longitud totalmente estirada en húmedo, hasta un denier final en seco de 3 aproximadamente.
- 20.

- Se trata una serie de muestras de fibras así producidas en un autoclave bajo presión de vapor de agua durante períodos de 20 minutos, a las temperaturas indicadas en la tabla I. Los resultados obtenidos en el ensayo de deformación anteriormente descrito,
25. aplicado a las muestras tratadas con vapor de agua y a la muestra sin tratar, se indican en dicha tabla I.

387089

-11-



T A B L A I

Temperatura vapor de agua	% con tracción	Alargamiento		% deformación		
		Recto	Espiral	E ₁	E ₁₀	E ₁₀ - E ₁
Sin tratamien to	0	47,0	21,1	17,4	26,3	8,9
120°C	0	42,1	18,4	6,4	8,4	2,0
130°C	0	40,4	13,9	7,7	9,9	2,2
140°C	0	42,7	12,0	5,2	6,8	1,6
150°C	0	39,0	12,9	6,2	8,6	2,4
160°C	0	33,6	13,4	4,5	7,2	2,7

10.

Ejemplo 2 -

Se producen fibras de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 1, con la excepción de emplearse, en lugar del homopolímero de dicho ejemplo, un copolímero que presenta una composición del 95,7% aproximadamente de poliacrilonitrilo y un 4,3% aproximadamente de acrilato metílico.

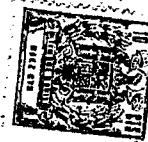
15.

Los filamentos gelificados y extrusionados se estiran en aire a 2,5 veces su longitud original. Luego se estiran en agua a unos 98°C a 5,6 veces aproximadamente su longitud después del estirado en aire o a 14 veces aproximadamente su longitud antes del estirado en aire. El denier es de 1,9 aproximadamente.

20.

Se gel-relajan madejas de los filamentos en agua a unos 98°C durante 10 minutos aproximadamente y se contraen en un 26% aproximadamente de su longitud estirada. Se secan las fibras relajadas a unos 127°C en seco y a unos 60°C en húmedo, a cuyas temperaturas se rela-

25.



jan a un total del 37% de la longitud estirada y a un denier de 2,8 aproximadamente por filamento.

Se tratan los filamentos con vapor de agua como se describe en el ejemplo I y se miden para determinar su deformación y alargamiento. Los resultados se indican en la tabla II.

T A B L A II

Temperatura vapor de agua	% con- tracción	Alargamiento		6% deformación		
		Recto	Espiral	E ₁	E ₁₀	E ₁₀ -E ₁
Sin tratamien- to	0	49,9	26,9	20,9	20,9	9,1
120	0	44,3	28,5	11,2	14,5	3,3
130	0	48,1	26,7	12,7	15,4	2,7
140	0	40,9	29,5	13,0	16,8	3,8
150	3,0	43,5	30,7	15,8	21,3	5,5
160	14,0	65,2	51,6	26,4	63,0	36,6

15.

Una composición de los resultados de la tabla II demuestra que la Δ deformación de las muestras que han sido calentadas a 120-140°C con vapor de agua resulta grandemente mejorada respecto a la de la muestra sin tratar. Además, la fibra no se contrae. Sin

20.

embargo, las fibras preparadas con el copolímero de acrilonitrilo y acrilato metílico empezaron a mostrar contracción a 150°C, siendo más evidente tal contracción a 160°C. La estabilidad de las fibras calentadas a 160°C resulta adversamente afectada, como lo demue-

25.

tran el alargamiento y la deformación.

387089



-13-

Ejemplo 3 -

Se repite el procedimiento del ejemplo 1, con la excepción de omitirse la operación de relajamiento en agua durante 10 minutos. Se calienta la fibra secada con vapor de agua a 127°C. La deformación con calor y humedad es como sigue:

T A B L A III

Fibra	E ₁	E ₁₀	
Secada solamente	26,2	30	3,8
10. " "	26,2	30	3,4
Tratada con vapor de agua a 127°C	6,1	7,8	1,7
" "	8,1	9,1	1,0

Es de destacar la obtención de una notable mejora en la deformación al calentarse la fibra con vapor de agua a una temperatura a la que no se contrae aun cuando se omite la operación de gel-relajamiento.

El término "polímero de acrilonitrilo" se usa en las reivindicaciones para indicar cualquier polímero que contenga por lo menos un 95% en peso aproximadamente de acrilonitrilo y no más del 5% aproximadamente de uno o más monómeros etenoides que contengan un radical $\text{CH}_2=\text{C}=\text{}$ que sea copolimerizable con acrilonitrilo.

Aunque la invención se ha descrito con detalle a efectos ilustrativos, tal detalle tiene exclusivamente esa finalidad y deberá entenderse la posibilidad de introducir variaciones por los expertos en la materia sin apartarse del espíritu y ámbito

387089



-14-

de la invención, salvo en el sentido limitado por las reivindicaciones.

N O T A

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento
10. corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Norteamérica Ser. Nº 1.548 de 8 de enero de 1.970 acciéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo
15. que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA ESTABILIDAD DIMENSIONAL DE FIBRAS DE POLÍMEROS DE ACRILONITRILLO BAJO CONDICIONES HÚMEDAS CALIENTES; caracterizándose por lo siguiente:
20. 1ª - Procedimiento para mejorar la estabilidad dimensional de fibras de polímeros de acrilonitrilo bajo condiciones húmedas calientes, cuyas fibras se han preparado por extrusión de una solución de un polímero de acrilonitrilo como filamentos, en
25. un coagulante acuoso para el polímero, separación del filamento resultante del disolvente, orientación y secado del mismo, caracterizado porque comprende calentar la citada fibra después de su secado y mientras se encuentra en estado sustancialmente exento de
30. tensión, con vapor de agua y bajo presión, a una tem-
- 211*

387089



-15-

peratura inferior a aquélla a la que dicha fibra se contrae.

5. 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el citado polímero es un homopolímero de acrilonitrilo y la fibra se calienta a una temperatura de 100 a 160°C aproximadamente con el vapor de agua.

10. 3ª - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho polímero es un copolímero y se calienta mediante el vapor de agua a una temperatura de 100 a menos de 150°C aproximadamente.

15. 4ª - Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el polímero contiene aproximadamente un 95% en peso de acrilonitrilo y un 5% de acrilato metílico.

20. 5ª - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la fibra se calienta con vapor de agua húmedo a una temperatura superior a unos 100°C, pero inferior a la temperatura a la que aquélla se contrae, hasta reducirse su tendencia a la deformación.

25. 6ª - Procedimiento para mejorar la estabilidad dimensional de fibras de polímeros de acrilonitrilo bajo condiciones húmedas calientes, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Handwritten signature or initials.

387089 14



-16-

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

Madrid, 14 JUN. 1973

AMERICAN CYANAMID COMPANY,

J. GOMEZ ACEBU Y MUÑOZ

El Encargado de la Gestión Administrativa