

387912

PATENTE DE INVENCION

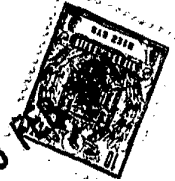
O. N. 26 591.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE C. 08
SUBCLASE F

387912

Memoria Descriptiva

sobre:



PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGENTES DE ENCOLADO MEJORADOS.

=====

Solicitante: BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT.,
entidad alemana, residente en 6700 Ludwigshafen,
República Federal Alemana.

=====

En la industria textil es usual tratar los hilos, especialmente los hilos de urdimbre de algodón o hilos de fibras cortas, que contienen fibras de celulosa; con preparados acuosos calientes, es decir, casi hirviendo, de fécula o almidón de maiz o de patata, an-

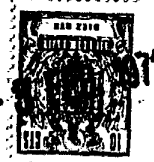
5.



tes de que sean elaborados en el telar.

- Este tratamiento previo del hilo, que en el lenguaje técnico se denomina encolar, se realiza para pegar los hilados entre sí y aumentar su capacidad de resistencia mecánica con el fin de que resistan mejor las elevadas solicitudes durante el proceso de tejido que en estado bruto y sin tratar. Además de las féculas vegetales naturales, para el encolado de algodón se emplean también productos de féculas químicamente modificados que se obtienen con más facilidad que las féculas normales y que dan flotas con una viscosidad relativamente inferior. Como aditivos para las flotas de encolar, cuyo componente principal es la fécula, entran especialmente en consideración las grasas, tales como por ejemplo el sebo de vaca. Mediante la adición de grasa se busca un deslizamiento mejorado de los hilos y se evita una fragilidad demasiado elevada. Por lo general, antes de los ulteriores procesos de ennoblecimiento se ha de retirar de nuevo estos agentes de encolado de los tejidos, lo que solo se logra en forma algo satisfactoria dejando actuar durante varias horas adyuvantes enzimáticos.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- En casos individuales, el algodón y otros hilos de fibras de celulosa se encolan con sustancias que se obtienen por modificación química de celulosa. Entre estos se encuentran los éteres de celulosa, tal como, por ejemplo, la carboximetilcelulosa o metilcelulosa. Estas sustancias se presentan en la mayoría de los casos en el mercado en forma de unos polvos que solo se pueden transformar en soluciones acuosas coloidales después de dejarlos reposar durante largo tiempo en agua, mediante fuerte agitación o amasamiento, o por calentamiento. Por lo general, estas solu-
- 25.
- 30.



- ciones no son homogéneas sino turbias y tienen una viscosidad relativamente alta. Frecuentemente, estos polvos, y debido a la reacción química en la celulosa, contienen además grandes cantidades de sal común. Sin embargo, un contenido en sal común en el encolado conduce facilmente como es sabido a una corrosión de las partes metálicas de los útiles del telar. También, los productos a base de carboximetilcelulosa se han de aplicar por regla general desde una flota caliente sobre los hilos lo que, además de un elevado consumo de vapor, tiene como consecuencia un cierto daño sobre los hilos (pérdida de dilatibilidad). Mediante el encolado con éteres de celulosa se obtienen sobre los hilos de fibras de celulosa unos efectos encoladores relativamente débiles y por lo tanto unas mejoras reducidas de las propiedades mecánicas de los hilos. El resultado de tales encolados son frecuentemente unos hilos demasiado blandos.
- 5.
 - 10.
 - 15.

- También se ha intentado emplear los polímeros sintéticos como agentes de encolado para los hilos de fibras cortas compuestos de fibras de celulosa o de fibras de polímeros de acrilonitrilo o que los contengan. Así, en la patente US 2.819.189 ya ha sido propuesto el empleo para el encolado de hilos de fibras continuas e hilos de fibras cortas de las más distintas clases, de copolímeros que contengan grupos carboxilo libres o enlazados a sodio, potasio o amonio, y grupos nitrilo en una proporción molar de 0,3 : 1 a 0,75 : 1, y que, en solución acuosa, al 5%, a 60°C, tengan un pH entre 5 y 9 y una viscosidad entre 5 y 200 cP. Aquí, se acentúa especialmente que, para obtener resultados de encolado correspondientes, es esencial
- 20.
 - 25.
 - 30.



mantener las proporciones molares indicadas. Esto se describe como particularmente importante ya que en los límites de las proporciones molares indicadas disminuyen apreciablemente las propiedades de encolado de los polímeros correspondientes. Una desventaja esencial de estos polímeros prácticamente neutros es, sin embargo, la circunstancia de que solo son parcialmente solubles en agua. Una parte de estos polímeros, especialmente aquellos con un elevado contenido en nitrilo, solamente es soluble en agua en forma coloidal, e inclusive insoluble, y se presenta entonces en forma de dispersiones acuosas. Estas son, en parte, tan inestables que frecuentemente se coagulan ya durante su obtención volviéndose así inservibles.

Los agentes encoladores de esta clase, que no son totalmente solubles en agua, tampoco se pueden extraer por lavado, debido a su naturaleza tan facilmente como los polímeros hidrosolubles.

Por la publicación de solicitud de patente alemana 1.594.905 se conoce además que los hilos de fibras cortas, que se componen de fibras de celulosa y/o de fibras de polímeros de acrilonitrilo, o que contienen estas, en cantidades de un 30 % en peso como mínimo, se pueden encolar si, como agente encolador, se emplean copolímeros hidrosolubles que contienen, copolimerizados, a) acrilonitrilo y b) ácido acrílico o sus sales sódicas o amónicas, en una proporción molar (a:b) comprendida entre 1:1,5 y 1:7, preferentemente entre 1:2 y 1:6 y que en solución acuosa al 10 %, a 20°C tienen una viscosidad entre 20 y 2000 cP y un pH entre 2,5 y 6,5, preferentemente entre 3 y 5,5. Estos agentes de encolado son, por lo general, de excelente



- eficacia, pero tienen ciertos inconvenientes que se hacen notar en forma desventajosa. Ante todo los revestimientos de fibras producidos con ellos son más higroscópicos cuanto más cerca se encuentre el pH de sus soluciones del punto neutro; en clima húmedo, los hilos encolados con tales soluciones solo debilmente ácidas, tienden por lo tanto a pegarse entre sí. Si se quiere evitar esta desventaja se han de poner las flotas de encolado más fuertemente ácidas; sin embargo, de esta manera se aumenta la corrosión de la máquina de encolar y se acorta su duración de vida. También, se ha demostrado que los agentes de encolado conocidos por la mencionada publicación no son suficientemente compatibles con todos los agentes de encolado de féculas. Ocasionalmente, se ha demostrado también que estos agentes de encolado conocidos, después de un tratamiento bajo calor del material encolado, solo se podían extraer por lavado en forma incompleta, posiblemente debido a una reacción química de sus grupos carboxilo con grupos reactivos del material fibroso.
5. Se ha descubierto ahora un nuevo procedimiento para la obtención de un agente de encolado mejorado, que no presenta las desventajas arriba mencionadas, o por lo menos no en medida perjudicial, por polimerización de acrilonitrilo con ácido acrílico. El nuevo procedimiento se
10. caracterizado porque a) acrilonitrilo y b) ácido acrílico neutralizado en un 20 a 60%, preferentemente en un 25 a 45%, con iones alcalinos o amónicos, preferentemente con iones sodio o amonio insustituido, se polimerizan en solución acuosa, en una proporción molar a:b de 1:0,8 a
15. 1:1,4 y la solución de polímero acuosa obtenida se ajusta
- 20.
- 25.
- 30.



a un pH entre 6 y 8, preferentemente entre 6 y 7.

Además de los componentes a y b, en el procedimiento de la invención, se pueden copolimerizar, con el agente de encolado, hasta un 20%, en peso referido a la cantidad total de los monómeros, de otros monómeros, como mínimo parcialmente solubles en agua, tales como por ejemplo, acrilamida, metacrilamida, acrilato de metilo, ácido metacrílico y sus sales alcalinas y amónicas, ácido maléico y sus sales y semiésteres, metacrilonitrilo y vinilpirrolidona.

5.

10.

Para la neutralización parcial del ácido acrílico se pueden emplear todos los compuestos que sean capaces de intercambiar el protón del ácido acrílico por iones alcalinos o amónicos, ante todo hidróxidos alcalinos y amónicos, pero también las sales alcalinas y amónicas de ácidos débiles, volátiles, por ejemplo, los carbonatos.

15.

La polimerización se realiza, por lo demás, en forma en sí conocida, preferentemente como polimerización en solución empleando simultáneamente un iniciador.

20.

Según el procedimiento de la presente invención, se obtienen soluciones de copolímero claras, homogéneas y de buena estabilidad al almacenamiento que no actúan corrosivamente sobre la máquina de encolar y que no tienden a coagular. Neutralizando por el contrario totalmente el ácido acrílico antes de la polimerización, o no neutralizando, se obtienen unos productos inservibles: en el primero de los casos se obtienen soluciones no homogéneas,

25.

turbias, que no son estables al almacenamiento y que tienden a la formación de capas. En el segundo de los casos, los preparados coagulan en la mayoría de los casos ya antes de terminar la polimerización.

30.



Los copolímeros obtenidos según la presente invención tienen, en solución acuosa al 10 %, a 20° C, una viscosidad de 30 a 3.000 cP, medida en un viscosímetro de caída de bola según Höppler, conforme a DIN 53015.

Las soluciones acuosas de los polímeros obtenidos según la presente invención son adecuadas para el encolado de hilos de fibras cortadas de las más distintas clases.

Los revestimientos de encolado se caracterizan por una higroscopicidad especialmente reducida. Los hilos de fibras cortas que se pueden encolar son, por ejemplo, aquellos de fibras de celulosa natural y/o regenerada, tales como algodón, viscosilla, lino y sus mezclas entre sí y con otras fibras cortas, tales como fibras de polímeros de poliéster, poliamida y acrilonitrilo, así como los hilos de fibras puras de polímeros de acrilonitrilo. Bajo fibras de polímeros de acrilonitrilo se han de entender tanto las fibras de homopolímeros del acrilonitrilo como también aquellas de copolímeros de acrilonitrilo con hasta, aproximadamente, un 20 % en peso de otros monómeros. Las flotas acuosas empleadas para el encolado contienen preferentemente un 0,5 a 20 % en peso de los polímeros. Se han acreditado especialmente las siguientes concentraciones: para viscosilla y lino un 0,5 a 5 %, para algodón un 3 a 10 %, y para fibras cortas de polímero de acrilonitrilo un 5 a 15 % en peso.

Además de los polímeros obtenidos según la presente invención, las flotas de encolado pueden contener los agentes de encolado y/o los adyuvantes de encolado usuales, por ejemplo, fécula, féculas químicamente modificadas, carboximetilcelulosa, metilcelulosa, alcohol polivinílico y grasas emulsionadas; en relación con esto se señala especialmente la muy buena compatibilidad de los polímeros con las féculas



vegetales naturales y modificadas.

Debido a la buena solubilidad en agua de los agentes de encolado, obtenidos según la presente invención, las flotas preparadas con ellos se pueden aplicar, a temperaturas entre 0 y 100°C, sobre los hilos. No obstante en muchos casos puede ser especialmente ventajoso trabajar con una flota cuya temperatura se encuentre entre 10 y 30°, es decir, en las proximidades de la temperatura ambiente. Las soluciones de polímero se pueden elaborar también a temperaturas más elevadas, lo que, debido a la caída de la viscosidad que esto implica, permite una elaboración con concentraciones más elevadas.

La aplicación del encolado sobre los hilos se efectúa en la forma usual, es decir, preferentemente con las máquinas conocidas para el encolado en ancho de urdimbres. Pero también se puede efectuar por encolado de hilos individuales por ejemplo, sobre la bobina cruzada. Una aplicación del encolado con ayuda de aparatos de teñido sobre bobinas o plegadores de urdimbre es asimismo posible. Los hilos se secan entonces en la forma usual. Esto se puede efectuar a temperatura normal o más elevada, por ejemplo, en la zona entre 20 y 100°C.

Las partes y porcentajes indicados en los ejemplos dados a continuación son partes en peso y porcentajes en peso. Las comprobaciones de los hilos se efectúan en clima normal (20°C, 65 % de humedad relativa del aire). Los valores mecánicos indicados en las tablas son valores medios de 15 ó bien 20 determinaciones individuales. El número de roces es el número medio de roces hasta la rotura del hilo. Se midieron en el aparato descrito por E. Kenk en Textil-Praxis 7



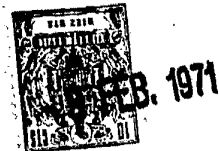
(1952), 9, 698.

EJEMPLO 1

- En un recipiente de polimerización, se calientan 1250 partes de agua, bajo nitrógeno, a 80°C. Se agregan entonces
5. 230 partes de una solución acuosa al 2 % de $K_2S_2O_8$ y, bajo agitación, se gotea en el transcurso de 4 horas, a 75°C, una mezcla de 1450 partes de agua, 600 partes de ácido acrílico (al 98 %), 322 partes de acrilonitrilo y X partes de NH_4OH (al 25 %). Después de otra hora se agregan nuevamente
10. para completar la polimerización, 140 partes de una solución al 2 % de $K_2S_2O_8$ y se sigue polimerizando durante 1,5 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente se ajusta el pH de la solución con NH_4OH (al 25 %) a 6,5.

- En la tabla siguiente se indican los resultados en dependencia del grado de neutralización del ácido acrílico antes de la polimerización.
- 15.

Nº	X partes de NH_4OH , al 25%	Grado de neutralización (%)	Resultado
a	0	0	Coagulación
b	56,6	10	Solución muy turbia con copos gruesos
c	113,3	20	Solución ligeramente turbia
d	170,0	30	Solución muy clara
e	283,3	50	Solución ligeramente turbia
f	340,0	60	Solución ligeramente turbia
g	510	90	Solución turbia
h	566,6	100	Solución muy turbia, separación.



El producto d tiene un contenido en sólidos de un 25 % y es una solución muy clara, debilmente amarilla. La viscosidad de la solución, al 10 %, asciende, a 20°C, a 370 cP.

5. EJEMPLO 2

En un recipiente de polimerización se calientan 496 partes de agua, bajo nitrógeno, a 80°C. Se agregan 90 partes de una solución acuosa al 2 % de $K_2S_2O_8$ y bajo agitación se gotea, en el transcurso de 4 horas, a 75°C, una mezcla de 450 partes de agua, 198 partes de ácido acrílico (al 98 %), 162 partes de acrilonitrilo y X partes de NH_4OH (al 25 %). Después de otra hora se agregan nuevamente para completar la polimerización, 54 partes de una solución al 2 % de $K_2S_2O_8$ y se sigue polimerizando durante 1,5 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente se ajusta el pH con NH_4OH (al 25 %), al valor de 6,5.

En la tabla dada a continuación se indican los resultados en función del grado de neutralización del ácido acrílico antes de la polimerización:

20.

Nº	X partes de NH_4OH , al 25%	Grado de neutralización (%)	Resultado
a	0	0	Coagulación
b	18,7	10	Coagulación
c	37,4	20	Solución ligeramente turbia
d	56,1	30	Solución muy clara
e	93,5	50	Solución ligeramente turbia
f	130,9	70	Solución turbia
g	187,0	100	Solución muy turbia, separación.



El producto d es una solución clara, amarilla y posee un contenido en sólidos de un 25 %. La viscosidad de la solución al 10 % asciende, a 20°C, a 330 cP.

EJEMPLO 3

5. De 75 partes de agua, 5 partes de fécula de patata y 2,5 partes de la solución d al 25 % del ejemplo 1, se obtienen, por introducción directa de vapor en el autoclave, a 120°C, 100 partes de una flota de encolado. Manteniendo esta flota durante varias horas a esta temperatura y bajo presión, no muestra una variación en la viscosidad que, medida según DIN 53 211 con una tobera de 4 mm, a 80°C, da un tiempo de salida de unos 55 segundos.
- 10.

EJEMPLO 4

15. De 55 partes de agua, 10 partes de un éter de fécula hidrosoluble y 20 partes de la solución d al 25 % del ejemplo 2, se obtiene por introducción directa de vapor y ebullición, una flota de encolado que, medida según las indicaciones dadas en el ejemplo 3, tiene un tiempo de salida de 52 segundos; el tiempo de salida se mantiene invariable también después de hervir durante 6 horas.
- 20.

EJEMPLO 5

25. Un agente de encolado que se ha obtenido según las indicaciones del ejemplo 1, bajo d, en el que sin embargo la neutralización se realizó con lejía sódica, se aplica con una máquina de encolar sobre hilo de algodón en bruto. El hilo se calienta durante una hora a 140°C. Después se puede retirar el encolado del hilo practicamente en su totalidad, mediante un simple lavado.

EJEMPLO 6

30. Con una máquina de encolar de laboratorio se encola



- 12 - 387912

un hilo de algodón Nm 68/1 con una flota de encolado a 80°C. Composición y preparación de la flota de encolado: 400 partes de la solución de polímero al 25 % del ejemplo 1 d se diluyen con 600 partes de agua mediante simple agitación.

5. La flota así obtenida es incolora, clara, neutra y homogénea.

El hilo encolado con una cantidad de aplicación de un 12,5 % en peso (referido al peso del hilo en bruto = 100 %) se somete a un ensayo de roce. Se determinó un número de 955 roces; el algodón sin tratar tiene por el contrario solo un número de roces de 100.

10.

N O T A

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 corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el nº.P2004676.8 de 3/2/70

15. haciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:

20. Procedimiento para la obtención de agentes de encolado mejorados; caracterizándose por lo siguiente:

25.

25.

1.- Procedimiento para la obtención de agentes de encolado mejorados, por polimerización de acrilonitrilo con ácido acrílico, caracterizado porque a) acrilonitrilo y b) hasta un 20-60 % de ácido acrílico, neutralizado con iones alcalinos o de amonio, se polimeriza, en una pro-

30.





porción molar de a:b de 1:0,8 a 1:1,4 y la solución de polimerización acuosa obtenida se ajusta a un pH entre 6 y 8.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como componente b) se emplea un ácido acrílico neutralizado en un 25 a 45 %.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la solución acuosa de polímero se ajusta a un pH entre 6 y 7.

10. 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la neutralización parcial del ácido acrílico se efectúa con iones sodio o amonio insustituído.

15. 5.- Procedimiento para la obtención de agentes de encolado mejorados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK. AKTIENGESELLSCHAFT.

- 3 FEB. 1971

A. GOMEZ ACEBO Y MODEY
D. P. Firmado: F. Hernández Rol-

