

404102

P.- 51.297

-4 AGO 1977



S 7607

MEMORIA DESCRIPTIVA

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de CESKOSLOVENSKA AKADEMIE VED

entidad checoeslovaca

Int. Cl.º D01D

establecida en Praga, Checoeslovaquia

por: "UN METODO DE PRODUCIR FILAMENTOS Y FIBRAS SIN
TETICOS POR HILATURA EN HUMEDO DE SOLUCIONES
DE POLIACRILONITRILO PARCIALMENTE HIDROLIZADO
EN ACIDO NITRICO"

(Clase Internacional D01d)

404102



Técnica anterior

Es sabido que por calentamiento prolongado de poliacrilonitrilo disuelto en compuestos ácidos, tal como ácido fórmico (véase la memoria descriptiva de la patente EE.UU. nº 2.721.113) o solución acuosa concentrada de cloruro de cinc (memoria descriptiva de la patente EE.UU. nº 3.251.796), tiene lugar una hidrólisis parcial de grupos nitrilo a grupos amida, con lo que se mejora la capacidad para tinción. Durante un calentamiento prolongado a temperatura mayor que 100°C se deteriora a menudo el color blanco, disminuyen las propiedades mecánicas y una parte de los grupos amida se sigue hidrolizando a carboxilos. Además, se forman también algunos grupos imido. Dichos inconvenientes hicieron probablemente que los métodos antes mencionados no hayan sido introducidos en la práctica industrial.

También es conocida la disolución de Poliacrilonitrilo en ácido nítrico que tiene una concentración de aproximadamente 55 a aproximadamente 72%, y el hilado de fibras acrílicas a partir de las soluciones viscosas así obtenidas. Como baño de hilado se usaba un ácido nítrico bastante concentrado, aproximadamente 40%, para facilitar la recuperación del ácido por destilación. Usualmente se

404102



evitaba cualquier hidrólisis apreciable manteniendo la temperatura lo más baja posible. El mecanismo de la hidrólisis del poliacrilonitrilo parecía ser muy complejo, de manera que no se podía asegurar un control exacto de las propiedades. Por tanto, y también para evitar una descomposición incontrolable que empieza a aproximadamente 50°C y que tiene lugar con velocidad en aumento, la preparación de las soluciones de hilado, así como el propio hilado, se efectuaban a temperaturas menores que 20°C. Dicha descomposición tiene un carácter de cadena, siendo acelerada también por el considerable calor de reacción, y está relacionada con la liberación de gases nitrosos muy tóxicos y, en grandes tandas, con un serio peligro de explosión. Todas estas circunstancias hicieron que la temperatura fuese mantenida baja, de manera que prácticamente no hubiese hidrólisis.

La única sugerencia conocida para utilizar la hidrólisis parcial del poliacrilonitrilo por ácidos fuertes, entre ellos también por ácido nítrico, está contenida en la memoria descriptiva de la patente EE.UU. nº 2.579.451. En esta memoria descriptiva se señalaron algunas propiedades ventajosas de las fibras hechas a partir de poliacrilonitri-

404 102



lo parcialmente hidrolizado. Ni siquiera este método ha sido introducido en la práctica, probablemente debido al complejo y aparentemente incontrolable carácter de la hidrólisis ácida del poliacrilonitrilo, y también debido a diversas dificultades tecnológicas que influyen negativamente en la economía del procedimiento. Por ejemplo, el poliacrilonitrilo fabricado de manera usual por precipitación-polimerización en agua, puede ser disuelto en ácido nítrico frío sin degradación, pero tras varios días de mantenimiento a temperatura ambiente, necesarios para la hidrólisis parcial, o tras varias horas de hidrólisis a temperaturas elevadas, de hasta 45°C, tiene lugar una fuerte degradación de la cadena principal, acompañada por una considerable disminución de la viscosidad. El grado de degradación varía en diferentes muestras, y no puede ser previsto, usando los métodos conocidos hasta ahora.

También se ha señalado varias veces que el acrilonitrilo puede ser polimerizado en ácido nítrico usando diversos sistemas redox e iniciadores de otro tipo. Tampoco se ha utilizado este método en la fabricación de fibras, debido al aparentemente complejo carácter del procedimiento. El método fue sugerido para hacer fibras a partir de

404102



poliacrilonitrilo no hidrolizado.

Según la invención, las fibras y filamen-
tos sintéticos de poliacrilonitrilo parcialmente hi-
drolizado disuelto en ácido nítrico se fabrican de
5 tal manera que se polimeriza acrilonitrilo monómero
en ácido nítrico de 55 a 72% de concentración, se
deja reposar la solución de polímero a temperaturas
de -10 a +55°C, hasta que la solución, extruída en
agua a temperatura ambiente, coagula a un gel que
10 puede ser estirado a temperatura ambiente o elevada,
formando un filamento que tiene, en el estado hin-
chado, al menos 70% de alargamiento permanente y co-
mo máximo 30% de elástico; luego se hila la solu-
ción a un baño acuoso de hilado, se estira en ca-
15 liente y se estabiliza.

Se halló que la hidrólisis del monómero
es considerablemente más lenta que la del polímero,
y que el curso de la hidrólisis del polímero no es
lineal respecto al tiempo, mostrando un período de
20 inducción bastante largo, de manera que la hidróli-
sis puede ser separada, al menos parcialmente, de
la polimerización eligiendo una diferencia apropia-
da de temperatura o de tiempo en ambas fases. Por
ejemplo, se puede efectuar la polimerización a ba-
25 jas temperaturas, preferiblemente de 0 a 20°C, usan

404102



do iniciadores de polimerización apropiados tales como percarbonato de diisopropilo, persulfato amónico o potásico, hidropéroxido de acrilonitrilo y similares, y cuando la polimerización esté sustancialmente acabada y la hidrólisis aún no haya empezado, aumentar la temperatura hasta aproximadamente 20°C a aproximadamente 45°C para acelerar la hidrólisis.

Según otra realización de la invención, la hidrólisis se efectúa a temperatura igual o menor que la de polimerización, es decir, a temperaturas de aproximadamente -10 a aproximadamente 20°C, preferiblemente entre 0 y +10°C. Así se pueden obtener fibras hidrófilas particularmente resistentes.

La polimerización de acrilonitrilo en ácido nítrico puede ser efectuada fácilmente hasta conversiones superiores al 90%, de manera que la cantidad de monómero que queda en la solución de hilado es casi despreciable. Además, el monómero restante puede ser recuperado de la solución de hilado, si se desea.

Las fibras y los filamentos preparados por el método anterior poseen, a igualdad de composición química, mejores propiedades fisicoquímicas.

22.7.72

404102

- 1 AG



cas y físicas que las de las fibras obtenidas por la usual copolimerización al azar de los respectivos monómeros. Ello es debido probablemente al hecho de que la hidrólisis tiene lugar por el "mecanismo relámpago", es decir, de tal manera que la formación del primer grupo amida en la cadena de nitrilo es lenta, necesitando una energía relativamente grande, mientras que la continuación de la hidrólisis, catalizada por el grupo amida ya formado, es más fácil y se efectúa a mayor velocidad. De esta manera se obtiene un "copolímero de bloque", que tiene en su cadena macromolecular secuencias más largas o más cortas de unidades hidrolizadas y no hidrolizadas.

El carácter de bloque del copolímero de acrilonitrilo-acrilamida obtenido por hidrólisis parcial de poliacrilonitrilo en medio ácido homogéneo en el que se ha efectuado la polimerización se demuestra por el espectro de rayos X, que muestra poliacrilonitrilo sin cambiar además del fondo amorfo de la poliacrilamida hidratada. Tal estructura no puede ser esperada en el caso de un copolímero al azar.

La proporción de las deformaciones permanente y elástica de un filamento coagulado en agua

404 102

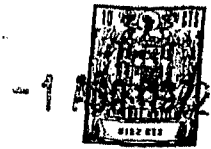


resultó ser un ensayo rápido, fácil de efectuar y muy de fiar del grado de hidrólisis, siendo prácticamente independiente del grado de polimerización. El ensayo se puede efectuar en varios minutos, usando cualquier aparato adecuado que registre la deformación frente al esfuerzo para un monofilamento o polifilamento coagulado y lavado. Preferiblemente, la solución de hilado ensayada es simplemente extruída en agua sin ser estirada, para evitar la previa orientación parcial que haría menos clara a la curva de esfuerzo-deformación. El control analítico usual del grado de hidrólisis sería más difícil y largo.

Si se efectúa la hidrólisis a bajas temperaturas dura más, pero el control es más fácil. Los bloques o secuencias de las dos clases de unidades elementales son entonces más largos, y la calidad de la fibra o filamento es mejor que en los casos en que la hidrólisis parcial tiene lugar a temperaturas mayores.

No tiene lugar degradación de la cadena polímera durante la hidrólisis si el polímero ha sido preparado en el mismo disolvente ácido, es decir, un ácido nítrico muy concentrado. Además, a bajas temperaturas de hidrólisis la concentración

404102



de grupos carboxilo e imida permanece despreciable, siempre que la fibra no esté expuesta a soluciones alcalinas.

5 Usando el método de la invención, la solución de hilado puede ser preparada directamente en el reactor o recipiente del que luego se extrae la fibra, sin necesitar la eliminación usual de burbujas de gas bajo presión reducida. Simultáneamente, se pueden usar soluciones de hilado muy viscosas de las que no se podrían eliminar las burbujas.

15 La polimerización con un iniciador peroxídico de polimerización dura varios días, en ácido nítrico concentrado, necesitándose otros varios días para conseguir la hidrólisis parcial. Este tiempo, bastante largo, requiere un espacio de reacción relativamente grande, pero este inconveniente está contrarrestado por considerables ventajas. En primer lugar, la polimerización tiene lugar de forma isotérmica, sin riesgo alguno de reacción en cadena incontrolable. La polimerización, así como la hidrólisis, pueden ser retardadas por reducción rápida de la temperatura, de tal manera que es igual que detenerlas del todo si es necesario, por ejemplo durante una interrupción del procedimiento de hilado.

404102



Se puede prescindir de la desgasificación. El procedimiento puede ser efectuado continuamente, y el control del grado de hidrólisis, por coagulación de una pequeña muestra y medida de su comportamiento de esfuerzo-deformación, puede ser efectuado simultáneamente en varios puntos de un reactor grande. Para un grado adecuado de hidrólisis el contenido de grupos nitrilo excede usualmente de 50% en moles, pero el control es mucho más exacto que, por ejemplo, la espectrografía infrarroja.

Se obtienen buenas fibras textiles si la deformación permanente excede significativamente de la elástica, alcanzando al menos 70% del alargamiento total por estiramiento en el punto justamente anterior a la rotura. Preferiblemente, el alargamiento permanente constituye aproximadamente el 30% o más del alargamiento total, y la parte de la curva de esfuerzo-deformación que pertenece a la orientación permanente está bien marcada. La fibra resultante tiene menos de 25% de sorción de agua, en equilibrio con agua líquida, de preferencia de aproximadamente 7 a aproximadamente 15%.

Otra ventaja de la hidrólisis parcial bajo condiciones controladas, según la invención, en comparación con la copolimerización usual, es la fá

22.7.72

404102



5 cil manipulación de solo un monómero, prescindiéndose absolutamente de la acrilamida monómera, peligrosamente tóxica. La poliacrilamida es inocua, así como el copolímero resultante con acrilonitrilo, debido a que ninguno de los monómeros puede liberarse del copolímero, siendo imposible la despolimerización a monómeros bajo cualesquiera condiciones.

10 El poliacrilonitrilo parcialmente hidrolizado tiene la ventaja de que se coagula fácilmente a gel translúcido homogéneo que puede ser estirado a fibra muy orientada, incluso si la coagulación tiene lugar en agua o ácido nítrico diluido a temperatura ambiente o elevada. Las soluciones de poliacrilonitrilo no hidrolizado en ácido nítrico
15 coagulan en tales condiciones a una fibra frágil blanca que está llena de huecos microscópicos y que no puede ser estirada en absoluto a temperatura ambiente. Incluso a temperaturas por encima del punto de transición vítrea (+70°C) el estiramiento es
20 difícil y la calidad de la fibra es pobre.

Los filamentos y fibras de poliacrilonitrilo parcialmente hidrolizado pueden ser estirados a temperatura ambiente debido a que la temperatura
25 de transición vítrea del hidrolizado es disminuída

404102



por hinchamiento en agua, que actúa como plastifi-
cante. De todas formas, los mejores resultados se
obtienen por estiramiento a temperaturas elevadas,
preferiblemente por encima de 70°C, análogamente
5 al caso del poliacrilonitrilo no hidrolizado. Ello
puede ser explicado probablemente por el hecho de
que parte de las cadenas de poliacrilonitrilo arra-
lladas en forma de hélice permanece sin cambiar
por la hidrólisis, y esta parte puede ser reorgani-
10 zada mejor a una estructura estable a temperaturas
mayores que 70°C.

Otra ventaja de las fibras de poliacri-
lonitrilo parcialmente hidrolizado es su buena ap-
titud para tinción con muchos colorantes utiliza-
15 dos usualmente para teñir celulosa, lana y otras fi-
bras hidrófilas. El surtido de colorantes es mucho
más amplio que en el caso de las fibras usuales de
poliacrilonitrilo, sustancialmente hidrófobas.

El carácter hidrófilo aumentado es causa
20 también de mejores propiedades de uso, debido a la
ausencia de carga estática y a mayor sorción de
agua y sudor. Así, la fibra de poliacrilonitrilo
parcialmente hidrolizado es adecuada también para
prendas interiores.

25 En los siguientes ejemplos todos los tam

404 102



tos por ciento son en peso, a no ser que se indique otra cosa.

Ejemplo 1

5 Se mezclaron 840 g (560 ml) de ácido ní-
trico blanco al 65% con 160 g (200 ml) de acril-
nitrilo. En la solución así obtenida se disolvió 1
g de urea. Luego se añadieron con agitación 2,5 ml
de una solución acuosa de persulfato amónico al 10%.
10 La solución, en un recipiente de 1,5 litros, fue
cubierta con una capa de aproximadamente 10 mm de
espesor de aceite de parafina, para evitar el acce-
so de oxígeno, y se dejó reposar, protegida de la
luz actínica y enfriada exteriormente por agua del
15 grifo a +15°C, durante 7 días.

 Luego se vertió el aceite de parafina,
se lavaron sus residuos con gasolina, y la solu-
ción viscosa incolora fue aspirada a una pipeta
grande por su tubo más ancho, usando una bomba de
20 chorro de agua. El tubo más estrecho tenía una sa-
lida de 0,8 mm que servía ahora como boquilla de hi-
lado por la que la solución fue extruída usando
dióxido de carbono procedente de una botella a
presión. Al principio, el líquido de hilado era
25 agua del grifo, y durante el procedimiento de hi-

404102

-4 AGO



lado la concentración de ácido nítrico en ella aumentó lentamente hasta aproximadamente 5%. A esta concentración se mantuvo constantemente el líquido de hilado, añadiendo lentamente agua al sistema de lavado en contracorriente. El filamento fué arras-
5 trado sobre una varilla de vidrio y sobre varios rodillos de vidrio o nylon, siendo accionado al menos un rodillo por un motor eléctrico provisto de un mecanismo de transmisión continuamente varia-
10 ble, a través de una serie de baños de lavado, siendo alimentado el último con agua pura que se conducía en contracorriente por todos los baños de lavado hasta el baño de coagulación o hilado, del que se eliminaba por rebose la parte correspondiente de
15 ácido diluido. El filamento fue arrollado sobre una bobina de polietileno, se lavó más, si era necesario, y luego se estiró en un baño acuoso caliente a 95°C, hasta aproximadamente el 600% de su longitud en el baño de coagulación. La proporción real
20 de estiramiento depende del grado de estiramiento previo en los baños de lavado. El filamento estira- do fue secado en una bobina de aluminio, y estabilizado térmicamente en ella a 150°C, bien en dióxido de carbono gaseoso seco o bien en aceite de si-
25 licona. En el último caso, el filamento fue lavado



404102

en una solución de saponato caliente a 50°C, fue aclarado en agua y secado de nuevo a 60°C. Cuando se estabiliza térmicamente en dióxido de carbono seco, no es necesario lavar el filamento. Podía ser teñido fácilmente con colorantes sustantivos, 5 ácidos, básicos o de tina, así como con dispersiones de colorante, a temperaturas de hasta 90°C, a las que el encogimiento fue menor que 5%. El monofilamento así obtenido podía ser utilizado para fabricación de géneros de punto, redes, mallas, e hilo de coser y similares. En equilibrio con agua a 10 20°C absorbió aproximadamente 12% de agua.

Ejemplo 2

15 Se mezclaron 800 g de ácido nítrico blanco al 65% con 200 g de acrilonitrilo. Se disolvieron en la solución así obtenida, con agitación, 1,4 g de urea y 3 ml de persulfato potásico acuoso al 10%. Se llenaron con la solución unas pipetas 20 de vidrio que tenían boquillas de hilado de 1,2 mm, y se dejaron reposar a 15°C en la oscuridad durante 156 horas. Luego la solución incolora, muy viscosa, fue extruída en agua (20°C) pasando por un espacio de aire de 15 cm de longitud, con una velocidad de arrastre de 16 m/min, en el aparato descrito 25

404102



en el ejemplo 1. La relación de estiramiento era 1:5, la sorción de agua fue 9,6% a 20°C.

Ejemplo 3

La mezcla monómera fue preparada según el ejemplo 1, y se llenaron pipetas con ella inmediatamente, pero tras 4 días de mantenimiento a +15°C las pipetas de hilado fueron almacenadas 40 días en un refrigerador a -6°C. La solución resultante era muy viscosa y ligeramente turbia. Fue extruída a través de una boquilla de hilado de 1,2 mm, pasando por un espacio de aire de 12 cm, a agua, con una velocidad de arrastre de 8 m/min. El filamento fue lavado en una solución diluída de bicarbonato sódico (80°C) y fue estirado simultáneamente al 500% de la longitud de hilado. Luego el monofilamento fue lavado en agua, secado y estabilizado térmicamente en una bobina. El monofilamento tenía una tenacidad de 6 a 8,5 g/den, un alargamiento de rotura de 30 a 40% y una elasticidad extraordinaria, en estado seco y húmedo. La sorción de agua en el equilibrio, a 20°C, ascendió a 14 ± 15% en peso. Se encogió considerablemente en agua a temperaturas mayores de 50°C.

25

22.7.72

404102



Ejemplo 4

La mezcla monómera según el ejemplo 1 fue mantenida durante 4 días a 22°C y 7 días a +12°C.

La solución fue hilada y tratada posteriormente según el ejemplo 3. El filamento era resistente, presentó un alargamiento elástico del 20% en estado húmedo, y podía ser estabilizado frente al encogimiento hasta 85°C en agua. La sorción de agua ascendió a 11%, en el equilibrio, a 20°C.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Checoslovaquia, con fecha 22 de Junio de 1.971, bajo el Número PV 4608/71, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- REIVINDICACIONES -

Los puntos de invención, propia y nueva,

404102



que se presentan para que sean objeto de esta sol
citud de Patente de Invención en España por VEINTE
años, son los siguientes:

1.- Un método de producir filamentos y fi
5 bras sintéticos por hilado en número de soluciones
de poliacrilonitrilo parcialmente hidrolizado en
ácido nítrico, en donde se prepara un copolímero de
acrilonitrilo con acrilamida y una pequeña porción
de ácido acrílico, polimerizando acrilonitrilo en
10 ácido nítrico de concentración de 55 a 72%, tras lo
cual la solución de polímero es mantenida a tempera
turas de -10 a + 50°C hasta que la solución, ex-
truída en agua a temperatura ambiente, coagula a un
gel que puede ser estirado a temperatura ambiente
15 o elevada, a un filamento que en estado hinchado
con agua tiene al menos 70% de alargamiento perma-
nente y como máximo 30% de elástico.

2.- Método según la reivindicación 1, en
donde la primera etapa, durante la cual prevalece
20 la polimerización, se efectúa a temperaturas entre
+10 y +35°C, efectuándose la segunda etapa, que im-
plica principalmente la hidrólisis, a una tempera-
tura sustancialmente menor, comprendida entre apro-
ximadamente -10 y aproximadamente +20°C.

25 3.- Un método de producir filamentos y

22.7.72

- 18 -



404102

- 4 AGO



fibras sintéticos por hilatura en húmedo de soluciones de poliacrilonitrilo parcialmente hidrolizado en ácido nítrico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, - 4 AGO. 1972

P.A.


Alberto de Elizaburu
Per Poder.

1.8.72
JGM/.

- 19 -