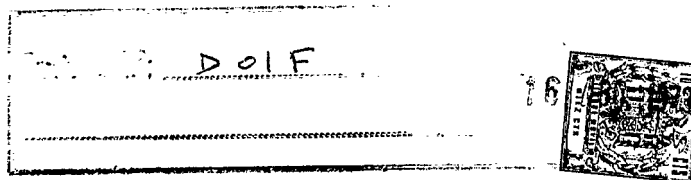


PATENTE DE INVENCION

Case No. 25.049.



417916

Memoria Descriptiva **417916**
sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR FIBRAS POROSAS

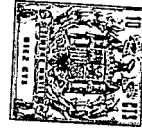
=====

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

=====

Esta invención se relaciona con un procedimiento para producir fibras que tienen una estructura porosa. Más particularmente, esta invención se relaciona con mejoras en el método de producción de fibras porosas en el cual una solución de hilatura de un polímero formador de fibra en la

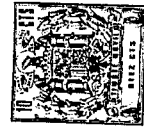
5.



cual se ha dispersado un gas inerte, se hila en húmedo para formar fibras.

5. Con anterioridad ya han sido propuestos varios métodos para la producción de fibras porosas o huecas. En uno de ellos, se hila a fibras una dispersión de gas inerte en una solución de hilatura. En otro método anterior, se dispersa una sustancia volátil insoluble tanto en el disolvente del polímero como en el coagulante, en la solución de hilatura la cual se hila entonces en húmedo para formar fibras y el
10. compuesto volátil dispersado se volatiliza a continuación para proporcionar los huecos deseados en la estructura porosa. Sin embargo, cuando las fibras porosas se preparan mediante el primero de los procedimientos antes mencionados, el gas inerte es dispersado en la solución de hilatura por medio de
15. un molino coloidal y resulta extremadamente difícil el proporcionar las burbujas dispersadas con un diámetro suficientemente fino para permitir la realización de la hilatura sin la frecuente rotura de los filamentos en las etapas de hilado y de estirado de la fibra. De este modo, no resulta práctico
20. mantener la hilatura continua mediante este procedimiento.

- En la producción de fibras porosas por el segundo método antes mencionado, es difícil proporcionar suficientes huecos en la fibra formada para obtener la porosidad necesaria en las fibras requiriéndose grandes cantidades de compuesto volátil si se desea conseguir los huecos necesarios. El
25. empleo de grandes cantidades de compuesto volátil no solo aumenta los costos de producción sino que también impone varias dificultades de procesado. El empleo de grandes cantidades de líquido volátil incrementa las dificultades de proporcionar huecos de diámetro fino y el procesado continuo no es
- 30.



práctico. Además, la fibra producida es deficiente con respecto a las propiedades de resistencia y alargamiento.

5. En consecuencia, continúa existiendo la necesidad de encontrar procedimientos o mejoras en los mismos para proporcionar fibras porosas, cuyos procesos eviten las deficiencias de los métodos anteriores.

10. De acuerdo con la presente invención, se introduce en un proceso para preparar fibras porosas mediante dispersión de un gas inerte en una solución de hilatura de un polímero formador de fibras, teniendo dicha solución de hilatura una viscosidad expresada en poises y medida a 50°C y una tensión superficial expresada en dinas por centímetro y medida a 50°C, y por hilatura en húmedo de la dispersión para formar fibras, la mejora que comprende emplear como dicha solución de hilatura una que satisfaga las siguientes condiciones; el valor numérico obtenido dividiendo la tensión superficial por la viscosidad es del orden de 0,5 a 10 aproximadamente, el valor numérico obtenido multiplicando la tensión superficial por la potencia 0,25 de la viscosidad es del orden de 95 y 170 y la relación del volumen de solución de hilatura al volumen de gas dispersado es del orden de 5 a 25 aproximadamente, teniendo dicho gas dispersado un tamaño medio de partículas inferior a 50 micras aproximadamente.

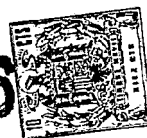
15. El procedimiento, mejorado según la presente invención, no solamente proporciona un proceso continuamente operativo para fibras de una porosidad deseable sino que también proporciona dicha porosidad a la vez que mantiene los elevados valores de resistencia y alargamiento en la fibra obtenida.

20. El proceso de la presente invención es aplicable

25.

30.

417916



5. a cualquier proceso de fabricación de fibras por hilatura en húmedo. Más particularmente, el presente procedimiento puede emplearse para impartir una estructura porosa a fibras de viscosa, alcohol polivinílico, poliamidas, cloruro de polivinilo y poliacrilonitrilo y a fibras en las que estos polímeros son el componente principal formador de fibras cuando dichas fibras se producen por hilatura en húmedo. Un tipo preferido de fibra para utilizarse en la realización de la presente invención es el designado como fibra acrílica y la invención se describirá más detalladamente en términos de las fibras acrílicas, si bien ha de entenderse que la invención no se limita a las mismas.

10. En la realización del procedimiento según esta invención, se utiliza un polímero de acrilonitrilo, formador de fibras, que contiene como mínimo 70 % en peso, con preferencia 80 % en peso, de acrilonitrilo y cualquier resto de por lo menos un monómero vinílico copolimerizable con el mismo. Dichos polímeros formadores de fibras, o mezclas de los mismos, son bien conocidos en la técnica de la hilatura en húmedo de fibras acrílicas y por lo tanto no es necesario ninguna identificación adicional en esta memoria puesto que, per se, no forma parte de la invención descrita.

15. El polímero seleccionado se disuelve entonces en un disolvente convencional para el mismo, útil en la hilatura en húmedo. Dichos disolventes pueden seleccionarse entre compuestos inorgánicos, tales como soluciones acuosas concentradas de sales representadas por tiocianato sódico, tiocianato potásico, tiocianato cálcico, tiocianato de amonio, cloruro de zinc, percloratos de los metales indicados y de ácidos tales como nítrico y sulfúrico. Los disolventes pueden seleccio-

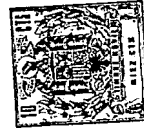


narse también entre los disolventes orgánicos representados por dimetilformamida, dimetilacetamida, carbonato de etileno y dimetilsulfóxido.

5. La concentración de polímero en la solución de hilatura que utiliza los disolventes indicados anteriormente, variará en función del disolvente particular empleado, del peso molecular del polímero elegido y de la viscosidad deseada de la solución. De este modo, la concentración no puede establecerse precisamente para cubrir cada caso individual pero en general será del orden del 5 al 25 % en peso.

10. En la preparación de la solución de hilatura, es necesario tener en cuenta la viscosidad y tensión superficial de la solución final. Estos valores se determinan de acuerdo con métodos convencionales que utilizan los 50°C como la medida de temperatura. El valor de viscosidad deberá ser expresado en poises y la tensión superficial en dinas por centímetro. Al objeto de que sea útil en el proceso de la presente invención, el valor numérico obtenido dividiendo la tensión superficial por la viscosidad deberá ser del orden de 0,5 a 10 aproximadamente.
15. Si el valor numérico es superior a 10 aproximadamente, las burbujas de gas dispersado en la solución de hilatura son inestables y dos o más de ellas tienden a unirse entre sí. A causa de esta inestabilidad de las burbujas, llega a ser necesario reducir el tiempo de retención de la dispersión desde la preparación hasta la hilatura y ésto introduce limitaciones impracticables en el procesado. Generalmente, es impracticable proporcionar un valor numérico inferior a 0,5 aproximadamente para la tensión superficial dividido por la viscosidad ya que este valor es el límite inferior practicable.

20. La solución de hilatura deberá tener también unos
- 25.
- 30.



- valores de tensión superficial y viscosidad tales que el valor numérico obtenido multiplicando la tensión superficial por la potencia 0,25 de la viscosidad deberá ser del orden de 95 y 170. Si este valor numérico no se encuentra en la gama establecida, es necesario emplear excesivos tiempos de dispersión o excesivas fuerzas dispersantes para conseguir la dispersión dispersada de fino tamaño de burbujas. Dichas acciones no solo afectan adversamente a la economía de la operación sino que se traducen también en una fibra de pobre calidad.
- 5.
10. Además de proporcionar las relaciones numéricas de tensión superficial y viscosidad de la solución de hilatura, antes indicadas, es necesario también dispersar suficiente gas inerte en la misma para proporcionar una relación de volumen de solución de hilatura a volumen de gas inerte del orden de
15. 5 a 25 aproximadamente. Si la relación es superior a 25 aproximadamente, se proporcionará una porosidad insuficiente para lograr un efecto deseable. Si la relación es inferior a 5 aproximadamente, se obtendrán dificultades en aumento para preparar la dispersión deseada y las propiedades de las fibras tenderán a ser afectadas adversamente.
20. Al objeto de obtener las relaciones matemáticas necesarias entre la tensión superficial y la viscosidad, la selección adecuada de polímero y concentración del mismo en la solución de hilatura puede proporcionar los valores numéricos necesarios. Puede utilizarse un incremento o disminución en
25. la concentración de polímero para llevar los valores numéricos dentro de la gama de valores especificados. Puede emplearse un agente de superficie activa para reducir la tensión superficial de la solución de hilatura, cuando sea necesario, para
30. llevar las relaciones matemáticas a valores comprendidos en



- las gamas deseadas. Si se desea, puede emplearse una combinación de variación de la concentración de la solución de hilatura y empleo de un agente de superficie activa. Sin embargo, debe observarse que no es necesario en la presente invención
5. el empleo de un agente de superficie activa, y, en el caso de que se utilice, dicho agente de superficie activa deberá emplearse en conformidad con la gama de valores numéricos de las relaciones matemáticas de tensión superficial y viscosidad de la solución de hilatura.
10. En la preparación de la dispersión, es necesario conseguir burbujas gaseosas dispersadas que tengan un diámetro medio inferior a unas 50 micras y con preferencia inferior a unas 30 micras. Puede emplearse cualquier equipo de mezclado intensivo que sea capaz de conseguir dicha dispersión de gas
15. en la solución de hilatura. Un dispositivo particularmente adecuado es el denominado mezclador de engranajes planetarios. Dicho dispositivo comprende un engranaje accionador central, en contacto con el cual están dos o más engranajes planetarios que giran alrededor del engranaje accionador y estando en contacto los engranajes planetarios con la pared interna de la
20. cámara de mezclado que confina la composición que se ha de mezclar. Dicho dispositivo, y mediante la acción combinada de los diversos engranajes y cámara de confinación, produce tamaños de partícula mucho más pequeños en tiempos más cortos para velocidades rotacionales más lentas que las que pueden obtenerse con otros dispositivos mezcladores. Empleando dicho dispositivo, se consigue fácilmente el diámetro deseado de burbujas.
25. Como gases inertes útiles en el presente proceso son aquellos convencionalmente empleados. Dichos gases incluyen
- 30.



aire, dióxido de carbono, argon, neon, helio y similares.

5. En la preparación de la dispersión para la hilatura, se consigue la cantidad necesaria de gas inerte en el estado apropiado de subdivisión. La dispersión se hila entonces a fibras mediante los procesos convencionales de hilatura en húmedo empleando un coagulante utilizado normalmente como disolvente de polímero seleccionado. El procedimiento comprenderá las etapas convencionales de coagulación a baja temperatura, estirado, secado, relajación y similares. La fibra formada con
10. tendrá finas burbujas de gas inerte que serán retenidas en dicha forma en la fibra final.

- La fibra obtenida por el proceso de la presente invención posee excelentes propiedades tales como alta resistencia y alargamiento y es porosa debido a los poros formados uniformemente a lo largo de la dirección axial de la fibra a través de toda la estructura de la misma. Los poros no desaparecen ni llegan a romperse por compresión en las diversas etapas de procesado.
- 15.

- La fibra obtenida por la presente invención, y debido a su estructura porosa, encuentra una amplia variedad de usos en aplicaciones tales como telas y ropas de cama en donde son de gran importancia su peso ligero, resiliencia, protección contra el calor y el frío. Otros usos implican las aplicaciones para decoración de interiores y otras aplicaciones industriales. Cuando en las versiones preferidas del proceso se emplea el mezclador de engranajes planetarios descrito, las condiciones preferidas de operación vienen dadas por la relación
- 20.
- 25.

$$\frac{Q}{D_0 \cdot n \cdot N \cdot A \cdot M} \leq 1/9$$

30. en donde D_0 es el diámetro de flecha en metros del engranaje



5. accionador, n es la velocidad rotacional del engranaje accionador en revoluciones por segundo, N es el número de engranajes planetarios en la capa de mezclado, M es el número de capas de engranajes proporcionadas, A es el espesor en metros de los engranajes planetarios y Q es la velocidad de flujo de la solución de hilatura en litros por segundo en la cual se introduce el gas inerte.

10. En el mezclador de engranajes planetarios, el engranaje accionador central descansa, en un lado, con sus extremos endentados horizontalmente dispuestos. Un juego de engranajes planetarios que descansan en el mismo plano simple horizontalmente dispuestos engranan con los dientes del engranaje accionador formando una capa de mezclado. Los engranajes planetarios se acoplan también con la pared interna endentada de la cámara que rodea al mezclador. Puede proporcionarse un número

15. de capas de mezclado incrementando el número de planos adyacentes de engranajes planetarios, siendo determinado el número de planos por el tamaño de la cámara y por el espesor de los engranajes planetarios añadidos.

20. La presente invención, y según se distingue de los procesos convencionales para preparar fibras porosas, proporciona dispersiones estables de gas inerte de fino tamaño de burbuja y evita la rotura constante de filamentos durante las etapas de hilado y estirado, con lo cual se mejora la eficacia

25. de la operación de hilatura. El presente proceso permite la obtención en la fibra de una porosidad incrementada al mismo tiempo que se proporciona una resistencia y alargamiento mejorados en comparación con los procedimientos anteriores.

30. Por consiguiente, el significado industrial del presente proceso es extremadamente elevado.



Con el fin de ilustrar la presente invención, se proporcionan los siguientes ejemplos en los cuales todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique específicamente lo contrario.

5. En los ejemplos, la porosidad de las fibras se indica por la densidad específica de la fibra obtenida. La densidad específica de las fibras acrílicas no porosas convencionales es de 1,18. Al objeto de que la fibra posea las propiedades satisfactorias para utilizarse como fibra porosa, es necesario que su densidad específica sea inferior a 1,15.

10.

El diámetro medio D de las burbujas de gas, con respecto al área superficial, se calcula a partir de la siguiente fórmula:

$$D = \frac{\sum_{i=1}^{200} D_i^2}{200}$$

15. en la que D_i representa los diámetros de 200 burbujas en una muestra de la solución de hilatura fotografiada microscópicamente.

EJEMPLO 1

20. El polímero de acrilonitrilo empleado como polímero formador de fibras consiste en un copolímero de 90 % en peso de acrilonitrilo y 10 % en peso de acrilato de metilo. Se prepara una solución de hilatura al 11 % en peso de copolímero en tiocianato sódico acuoso concentrado.

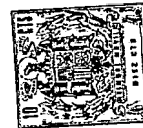
25. La viscosidad de la solución de hilatura a 50°C es de 17 poises. La tensión superficial a 50°C es de 60 dinas por centímetro. El valor numérico de la tensión superficial



417916

dividido por la viscosidad es de 3,53. El valor numérico obtenido multiplicando la tensión superficial por la potencia 0,25 de la viscosidad, es de 122.

5. Una vez que se ha introducido un 5 % en volúmen de aire en la solución de hilatura, esta última se procesa en un mezclador de engranajes planetarios para proporcionar dispersiones de burbujas de aire en la solución. El mezclador de engranajes planetarios empleado tiene cinco capas de mezclado en cada una de las cuales el engranaje accionador tiene un diámetro de flecha de 60 mm y 8 engranajes planetarios de diámetro de flecha de 20 mm, dispuestos entre el engranaje accionador y la pared interior de la cámara que contiene la solución, siendo común un solo engranaje accionador a cada capa de mezclado.
- 10.
15. Se efectuaron once experimentos bajo diversas condiciones de operación del mezclador de engranajes planetarios. Las dispersiones obtenidas en cada experimento fueron hiladas en húmedo a fibras mediante el procesado convencional utilizando una hilera con cien orificios, cada uno de ellos de
20. 0,1 mm de diámetro, y un coagulante de tiocianato sódico acuoso. Los filamentos gelificados fueron estirados a una relación de estirado de 2, a temperatura ambiente, se lavaron con agua, se estiraron con una relación de 5 en agua hirviendo, se secaron en una corriente de aire a 120°C durante 10 minutos y
25. se relajaron en vapor de agua saturado a 127°C durante 10 minutos. Los valores de resistencia de las fibras obtenidas así como las condiciones de dispersión y capacidad de hilatura, se resumen en la Tabla I.
30. A partir de los datos de la Tabla I, puede observarse que cuando el mezclador de engranajes planetarios se opera



bajo condiciones que satisfagan la relación $\frac{Q}{D_o \cdot n \cdot N \cdot A \cdot M} \leq 1/9$

se consigue de modo continuo la capacidad de hilatura de la dispersión sin la rotura de los filamentos, obteniéndose una elevada resistencia a la tracción en seco en la fibra producida.

5.

EJEMPLO 2

Empleando la solución de hilatura preparada en el ejemplo 1 anterior, se introdujo 5 % en volumen de aire en la misma como finas burbujas, en combinación con un homomezclador en línea. La velocidad rotacional del mezclador tubo que ser de 7.000 RPM para obtener un diámetro medio de burbujas inferior a 50 micras a una velocidad de procesado de 0,005 litros por segundo, al objeto de proporcionar una dispersión que pudiera hilarse a fibras sin rotura de los filamentos durante la hilatura continua.

10.

15.

Aunque este ejemplo muestra que pueden emplearse otros dispositivos mezcladores en el proceso de la presente invención, muestra también la ventaja del mezclador de engranajes planetarios para proporcionar una velocidad de procesado incrementada para velocidades rotacionales más bajas.

20.

EJEMPLO 3

Se utilizó de nuevo el polímero de acrilonitrilo del ejemplo 1 para preparar soluciones de hilatura que contenían diversas cantidades de polímero. Se introdujo aire en las soluciones en un 5 % en volumen. En los experimentos 3 y 5, se añadió 0,1 % de monolaurato de sorbitán, basado en el peso de la solución de hilatura, para rebajar la tensión superficial de la misma.

25.

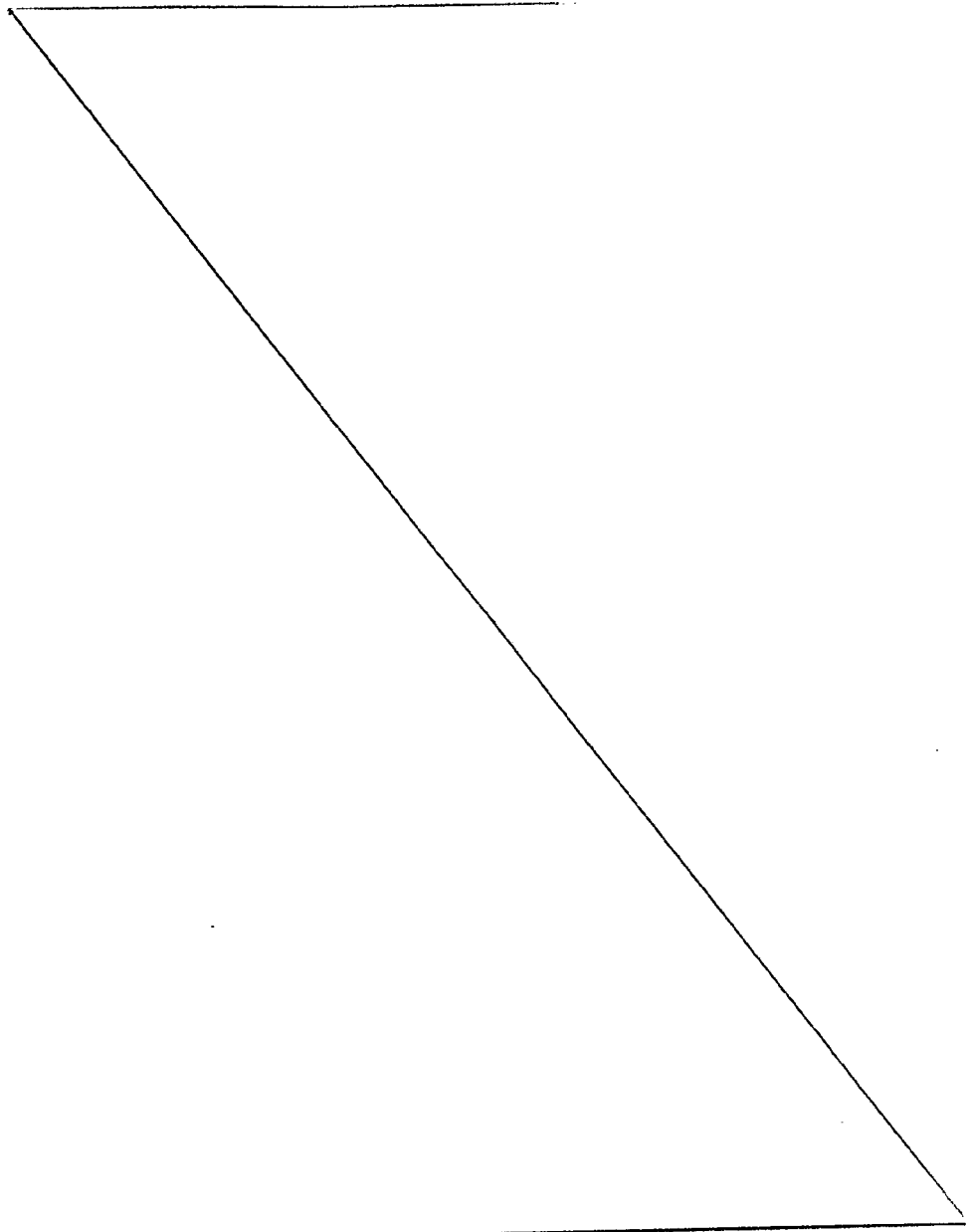
30.

La mezcla fué preparada como una dispersión utilizando un mezclador de engranajes planetarios que operaba con



una velocidad rotacional del engranaje accionador de 300 revoluciones por minuto, para tratar la mezcla a una velocidad de flujo de 0,6 litros por minuto.

5. Las dispersiones fueron hiladas en fibras siguiendo el procedimiento del ejemplo 1. En la Tabla II se resumen los diversos detalles así como la entidad específica de las fibras.



417916

T A B L A I

417916

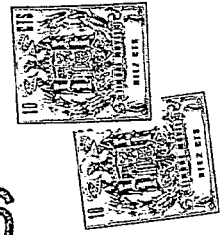


EXPERIMENTO No.	VELOCIDAD DE PROCESADO DE LA SOLUCION DE HILADURA EN EL MEZCLADOR (LITROS/SEG.)	Q		VELOCIDAD ROTACIONAL (RPM)	CAPACIDAD DE HILADO	RESISTENCIA DE LA FIBRA EN SECO (GM./DENIER)
		D ₀	e.N.A.M			
1	0,005	1/36		300	Ningún filamento roto	3,21
2	0,01	1/18		300	Ningún filamento roto	3,13
3	0,02	1/9		300	Rotura ocasional	2,93
4	0,02	1/18		600	Ningún filamento roto	3,02
5	0,03	1/12		600	Ningún filamento roto	3,12
6	0,04	1/9		600	Rotura ocasional	3,08
7	0,05	1/7,2		600	Hilatura imposible	
8	0,04	1/13,5		900	Ningún filamento roto	3,13
9	0,05	1/10,8		900	Ningún filamento roto	3,10
10	0,06	1/9		900	Rotura ocasional	3,02
11	0,07	1/7,7		900	Hilatura imposible	

417916

T A B L A I

EXPERIMENTO No.	VELOCIDAD DE PROCESADO DE LA SOLUCION DE HILA TURA EN EL MEZCLADOR (LITROS/SEG.)	Q	VELOC: ROTAC: (RPM)
		D _o .a.N.A.M	
1	0,005	1/36	300
2	0,01	1/18	300
3	0,02	1/9	300
4	0,02	1/18	600
5	0,03	1/12	600
6	0,04	1/9	600
7	0,05	1/7,2	600
8	0,04	1/13,5	900
9	0,05	1/10,8	900
10	0,06	1/9	900
11	0,07	1/7,7	900



417916

VELOCIDAD ROTACIONAL (RPM)	CAPACIDAD DE HILADO	RESISTENCIA DE LA FIBRA EN SECO (GM./DENIER)
300	Ningún filamento roto	3,21
300	Ningún filamento roto	3,13
300	Rotura ocasional	2,93
600	Ningún filamento roto	3,02
600	Ningún filamento roto	3,12
600	Rotura ocasional	3,08
600	H i l a t u r a I m p o s i b l e	
900	Ningún filamento roto	3,13
900	Ningún filamento roto	3,10
900	Rotura ocasional	3,02
900	H i l a t u r a I m p o s i b l e	



T A B L A II

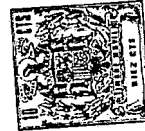
EXP. NO.	COMPOSICION DE HILATURA			CALCULOS	
	POLIMERO CONG. (%)	VISCOSIDAD (POISES)	TENSION SUPERFICIAL (DINAS/CM.)	TENS. SURP. ÷ VISCOSIDAD	TENS. SURP. X (VISCOSIDAD) ^{0,25}
1	9	5	55	11,0	82
2	11,6	17	60	3,5	122
3	11,6	17	42	2,5	85
4	13,4	55	66	1,2	180
5	13,4	55	45	0,8	122

T A B L A II (Continuación)

<u>BURBUJAS</u>			
DIAMETRO MEDIO DE LAS BURBUJAS (μ)	ESTADO DISPERSO	CAPACIDAD DE HILADO	FIBRA (Densidad específica)
38	Burbujas unidas para producir burbujas bastas	Frecuente rotura de los filamentos; la hilatura llega a ser imposible	-----
24	Fino & Uniforme	Buena	1,14
32	Como en el Exp. 1	Como en el Exp. 1	-----
33	Uniforme pero grande	Frecuente rotura de los filamentos	1,15
22	Como en el Exp. 2	Buena	1,14

N O T A

=====
 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 Japón con el nº SHO 47-81977 de 16 de agosto de 1.972, acogiéndose 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 Invencción por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR FIBRAS POROSAS; caracterizándose por lo siguiente:
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 1.- Procedimiento para preparar fibras porosas, dispersando un gas inerte en una solución de hilatura de un polímero formador de fibras, cuya solución de hilatura tiene una viscosidad expresada en poises y medida a 50°C y una tensión superficial expresada en dinas por centímetro y medida a 50°C, e hilando en húmedo la dispersión para formar fibras; caracterizado porque comprende emplear como dicha solución de hilatura una que satisfaga las siguientes condiciones: el valor numérico obtenido dividiendo la tensión superficial por la viscosidad es del orden de 0,5 a 10 aproximadamente; el valor numérico obtenido multiplicando la tensión superficial por la potencia 0,25 de la viscosidad, es del orden de 95 a 170; y la relación del volumen de solución de hilatura al volumen de gas dispersado, es del orden de 5 a 25 aproximadamente; teniendo dicho gas dispersado un tamaño medio de partícula inferior a 50 micras aproximadamente.
 - 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tamaño medio de partícula del gas dispersado es inferior a 30 micras aproximadamente.
 - 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero formador de fibras es un polímero de acrilonitrilo que contiene como mínimo 70 % en peso de



acrilonitrilo y cualquier resto de por lo menos un monómero vinílico copolimerizable con el mismo.

5. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el disolvente del polímero es una solución acuosa concentrada de tiocianato.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el gas inerte es aire.

10. 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la relación del volúmen de solución de hilatura al volúmen de aire, es de 19.

7.- Procedimiento para preparar fibras porosas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

16 AGO. 1973

15.

Madrid,

AMERICAN CYANAMID COMPANY.

J. GOMEZ ACEDO Y ROBET
p. p. Firmados: L. Costa Fernández

M