

419257

Int. Cl.º: DOIF



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

419257

Solicitante: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

Residencia : WILMINGTON, Delaware, USA.

Enunciado : " UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE FILAMENTOS DE UN POLIMERO DE ACRILONITRILO".

Prioridad : De la solicitud de patente estadounidense Nº 294.186 del 2-10-72

419257



RESUMEN DE LA INVENCION

1 Las composiciones constituídas sustancialmente por hi-
dratos parciales o completos de un polímero de acrilonitrilo,
en una sola fase, pueden ser extruídas en filamentos dentro
5 de cierto intervalo de temperaturas elevadas. La extrusión
es facilitada y las propiedades del artículo extruido son me-
joradas por adición a la mezcla de extrusión de una pequeña
cantidad de un disolvente compatible del polímero.

10 Esta invención se refiere a un procedimiento para con-
figurar composiciones configurables que contienen polímeros
de acrilonitrilo y especialmente a una mejora del método de
formación de artículos configurados a partir de las mismas,
por extrusión a partir de una mezcla de agua/polímero.

15 Los polímeros acrílicos (contienen por lo menos 85 %
de acrilonitrilo) y modacrílicos (contienen de 35 a 85 % de
acrilonitrilo) son muy conocidos y se sabe que las composi-
ciones que los contienen pueden ser utilizadas para formar
artículos configurados como filamentos. Los procedimientos
20 de formación de estos artículos configurados implican típi-
camente la disolución del polímero en un disolvente, extru-
sión de la "solución de polímero" a través de una matriz o
una multiplicidad de matrices y eliminación del disolvente
ya sea en un baño líquido o mediante una corriente de gas,
25 produciendo así o favoreciendo la solidificación del polí-
mero en estructuras configuradas. Estos procedimientos re-

419257



1 quieren instalaciones para separar el disolvente y reacondicionarlo para su reutilización. El gasto de la separación y reacondicionamiento del disolvente, junto con la
5 dificultad de eliminar la totalidad del disolvente de los artículos configurados, hace muy conveniente el conseguir composiciones de polímeros de acrilonitrilo adecuadas para la configuración por medios distintos de la extrusión de soluciones como los descritos. Algunas composiciones modacrílicas son teóricamente extruibles "por fusión" en forma
10 de filamentos o filmes; es decir, bajo altas presiones, pueden obtenerse bajas velocidades de extrusión. Sin embargo, la "extrusión por fusión" de los polímeros modacrílicos no ha tenido aceptación comercial, probablemente debido al elevado coste asociado a las bajas velocidades de extrusión. Además, se han propuesto varios métodos para hilar por fusión los polímeros acrílicos plastificándolos con disolventes del polímero, como por ejemplo en las patentes
15 estadounidenses 2.706.674 de Rothrock, 2.764.468 de Hare, 3.094.502 de Farago y 2.699.433 de Hare y colaboradores. Sin embargo, estas propuestas adolecen en gran medida de las mismas deficiencias encontradas en los procedimientos para la hilatura en seco y mojado.

25 Se han realizado algunos intentos de hilatura de los filamentos de polímero de acrilonitrilo a partir de mezclas del polímero de acrilonitrilo y agua. Sin embargo,

419257



1 estos intentos, como los descritos en las patentes estado-
 unidenses 3.402.231 de Bynum y 2.585.444 de Coxe, han dado
 lugar a materiales fibrilares adecuados para la fabrica-
 ción de papel o a cabos de partículas fusionadas y sinteri-
5 zadas o espumadas pero no han producido filamentos adecua-
 dos para usos textiles.

 Más recientemente, se ha encontrado que las composi-
 ciones que comprenden un polímero de acrilonitrilo y peque-
 ñas cantidades de agua son adecuadas para la extrusión por
10 fusión en forma de filamentos y filmes. Estas composicio-
 nes y su extrusión están descritas con más detalle en la
 solicitud de patente estadounidense copendiente

 Esta solicitud describe una composición extruible,
 sustancialmente de una sola fase, que comprende agua y un
15 polímero de acrilonitrilo que contiene por lo menos alrede-
 dor de 40 % en peso de acrilonitrilo, estando el agua sus-
 tancialmente asociada a los grupos nitrilo del polímero y
 encontrándose en una cantidad de por lo menos (1) 45 % de
20 la requerida para hidratar todos los grupos nitrilo del
 polímero (una molécula de agua por grupo nitrilo) o (2)
 el 80 % de la requerida para hidratar los grupos nitrilo
 copulados (sobre la base de 1/1 de agua/grupo nitrilo),
 cualesquiera que sea la mayor, y como límite superior la
25 cantidad de agua combinada como hidrato a la temperatura
 empleada más el 7 % en peso de agua, calculado sobre el

419257



1 polímero, no pasando la cantidad total de agua de la re-
querida para hidratar todos los grupos nitrilo del polí-
mero. Se ha encontrado que la hidratación se produce so-
lamente dentro de un cierto intervalo de temperaturas ele-
5 vadas y bajo una presión como mínimo autógena y que, ba-
jo estas condiciones, el hidrato puede ser extruído para
obtener un nuevo filamento de acrilonitrilo caracterizado
por una disposición de vaina-núcleo en la que la vaina
tiene un gradiente de densidad positivo, es decir, donde
10 la máxima densidad se encuentra en la superficie del fi-
lamento o próxima a ella y el filamento estirado presenta
un nuevo Índice de Fuente de Lustre. Se ha encontrado que
estos filamentos presentan buenas propiedades tensiles
cuando están rectos pero la tenacidad cuando forman bucles
15 es deficiente.

Ahora se ha descubierto que si se agrega una peque-
ña proporción de un disolvente orgánico compatible del po-
límero a la composición extruíble de una sola fase descri-
ta en el párrafo anterior, mejoran las propiedades de los
20 bucles de los filamentos extruídos sin alterar sustancial-
mente otras propiedades y características deseables y que
su capacidad de teñido también aumenta. Este descubrimiento
constituye la invención descrita a continuación.

25 Esta invención proporciona un procedimiento para la
preparación de filamentos de polímero de acrilonitrilo

419257



- 1 con una mayor tenacidad del bucle, mediante:
- (1) formación de una composición prácticamente monofásica de
- 5 (a) un componente polimérico que comprende uno o más polímeros de acrilonitrilo, conteniendo cada uno de ellos por lo menos el 40 % en peso de unidades derivadas del acrilonitrilo,
- 10 (b) agua sustancialmente asociada a los grupos nitrilo del componente polimérico, encontrándose presente dicha agua en una cantidad equivalente como mínimo al 45 % de la requerida para hidratar todos los grupos nitrilo o al 80 % de la requerida para hidratar los grupos nitrilo copulados (sobre la base de una molécula de agua por cada grupo nitrilo)
- 15 cualesquiera de estas cantidades que sea la mayor, y como máximo la cantidad combinada como hidrato a la temperatura empleada más el 7 % en peso de agua, calculado sobre el polímero, no pasando el
- 20 agua total de la requerida para hidratar todos los grupos nitrilo,
- (2) extrusión de dicha composición prácticamente monofásica a una temperatura comprendida entre unos 25°C por debajo y unos 10°C por encima de la temperatura de formación del hidrato del componente polimérico y bajo una presión como mínimo igual a la autógena, carac-
- 25

419257



1 terizado por añadir alrededor de 0,5 % a 10 %, prefe-
 riblemente de 3 a 7 %, calculado sobre el peso del com-
 ponente polimérico, de un disolvente compatible de di-
5 cho componente polimérico, reduciéndose opcionalmente
 la cantidad de agua en una proporción que puede lle-
 gar a ser igual a la del disolvente añadido.

 Preferiblemente el disolvente compatible es carbona-
to de etileno, 2-pirrolidona o tetrametilensulfona.

10 La Figura 1 es un gráfico que ilustra el uso del
 análisis térmico diferencial para determinar el calor ne-
 cesario para descopular/hidratar los grupos nitrilo copu-
 lados de los polímeros de acrilonitrilo.

15 La Figura 2 es un gráfico deducido de los datos ob-
 tenidos en la espectroscopía Raman con Laser, que indica
 el grado de hidratación de los grupos nitrilo de un políme-
 ro de acrilonitrilo en función de la temperatura.

20 La Figura 3 es un gráfico deducido de los datos de
 la espectroscopía Raman con Laser, que indica el grado de
 hidratación de los grupos nitrilo de dos polímeros de acri-
 lonitrilo en función de la temperatura.

25 La Figura 4 es un gráfico deducido de los datos de
 la espectroscopía Raman con Laser, que ilustra la simili-
 tud entre el disolvente agregado y la presencia en el po-
 límero de un modificador comonomérico en su efecto sobre
 la hidratación de un polímero de acrilonitrilo.

419257



1 El término "polímeros de acrilonitrilo" en el sentido utilizado aquí se define como los polímeros que contienen por lo menos 40 % en peso de acrilonitrilo, es decir, las unidades de acrilonitrilo constituyen por lo menos el 40 % del peso de los polímeros. Por lo tanto, este término comprende los polímeros acrílicos y los polímeros modacrílicos. Los términos "polímero acrílico" o "filamento acrílico" en el sentido utilizado aquí se definen como los polímeros que contienen por lo menos 85 % en peso de unidades derivadas de acrilonitrilo y los filamentos procedentes de estos polímeros. Estos polímeros comprenden los homopolímeros de acrilonitrilo (es decir, poliacrilonitrilo) y los copolímeros de acrilonitrilo con uno o más monómeros adecuados copolimerizables con el acrilonitrilo.

5

10 Los comonómeros adecuados para todos los polímeros de acrilonitrilo incluyen los compuestos polimerizables por adición que contienen un radical etilénicamente insaturado tal como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acetato de vinilo, estireno, acrilamida, metacrilamida, metacrilonitrilo, cloruro de vinilo, estirenos halogenados, metil-vinil-cetona, vinilpirrolidona, las vinilpiridinas tales como 2-metil-5-vinilpiridina, etileno, ácidos sulfónicos como el ácido estirensulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico y ácido metalilsulfónico y las sales amónicas, de metales alcalinos o de metales alcalino-

15

20

25

419257

2-



1 térreos de estos ácidos sulfónicos. Los monómeros copoli-
merizables preferidos son el acrilato de metilo, el ace-
tato de vinilo, el estireno o una mezcla de dos o tres de
ellos, junto con el ácido estirensulfónico o sus sales
5 con metales alcalinos, como el sodio. La modificación pre-
ferida depende de las propiedades deseadas en la estructu-
ra configurada y de las características, incluido el peso
molecular, del comonomero seleccionado.

10 Las viscosidades inherentes de los polímeros de
acrilonitrilo oscilan habitualmente entre 0,4 y 2,0, medi-
das a 30°C en una solución de 0,5 g de polímero en 100 cc
de dimetilformamida. Preferiblemente, la viscosidad inhe-
rente estará comprendida entre 0,7 y 1,1.

15 Las viscosidades intrínsecas se determinan a 25°C
en una solución 0,2 M de bromuro de litio en dimetilforma-
mida como disolvente. Preferiblemente, la viscosidad in-
trínseca estará comprendida entre 0,8 y 1,1 aproximadamen-
te.

20 El término "grupos nitrilo copulados" se refiere a
los grupos nitrilo situados a lo largo de las cadenas de
las moléculas de polímero de acrilonitrilo que están co-
pulados por interacción dipolo-dipolo, es decir, donde un
nitrilo es atraído hacia el nitrilo o nitrilos más próxi-
mos y se asocia a los mismos. A las temperaturas normales,
25 la mayoría de los polímeros de acrilonitrilo se encuentran

419257



1 en una configuración molecular en la que los grupos nitrilo
lo a lo largo de una cadena molecular están copulados con
los grupos nitrilo situados a lo largo de una o más cade-
nas moleculares adyacentes. Si el polímero es un homopolí-
5 mero de acrilonitrilo, prácticamente todos los grupos ni-
trilo están copulados o son capaces de copularse bajo las
condiciones que proporcionen una movilidad adecuada a la
estructura molecular. Si el polímero es un copolímero es-
tadístico que contiene hasta alrededor del 15 % en peso de
10 unidades de un comonómero, la presencia de las unidades co-
polimerizadas estorba a la capacidad de copulación de al-
gunos de los grupos nitrilo de las unidades de acriloni-
trilo y así reduce el número de nitrilos copulados. Cuan-
do el copolímero contiene más de alrededor del 15 % en pe-
15 so de los modificadores más comúnmente utilizados, como
acrilato de metilo o acetato de vinilo, prácticamente to-
das las copulaciones de los grupos nitrilo son impedidas
por la presencia de las unidades de comonómero.

20 Un "disolvente compatible del polímero" se define
como un disolvente, constituido por uno o más compuestos,
que cumple los siguientes criterios: (1) debe ser capaz
de formar una solución diluible del mismo que contenga
hasta alrededor del 10 %, en peso, de polímero a alguna
temperatura por debajo de unos 180°C; (2) la solución re-
25 sultante debe presentar un aspecto homogéneo a simple

419257



1 vista y (3) ningún componente del disolvente debe experi-
mentar una reacción química sustancial con otros componen-
tes del disolvente, con el polímero, con el hidrato del
polímero o con el agua libre a una temperatura de 180°C,
5 durante un periodo de 1 minuto como mínimo y preferible-
mente de 30 minutos. Es suficiente que un disolvente cum-
pla estos criterios solamente en condiciones de presión
aumentada. Sorprendentemente, el punto de ebullición del
disolvente tiene poca o ninguna importancia; si un disol-
10 vente cumple los criterios anteriores de poder disolvente
y estabilidad química en el sistema hidratado, es satis-
factorio para uso en el procedimiento de esta invención
incluso aunque hierva por debajo de 100°C.

Los "disolventes compatibles del polímero" son la
15 2-pirrolidona, carbonato de etileno, carbonato de propi-
leno, propiolactona, γ -butirolactona, δ -valerolactona,
 γ -valerolactona, dimetilformamida, dimetilacetamida,
N-acetilmorfolina, metiletilsulfona, tetrametilensulfona,
tetrametilensulfóxido, metiletilsulfóxido, dimetilsulfo-
20 na, dimetilsulfóxido, acetonitrilo, tiocianato sódico,
(en agua) y en general cualquier disolvente conocido de
los polímeros de acrilonitrilo que cumpla los criterios
antes descritos. Los disolventes preferidos son la 2-pi-
rrolidona, el carbonato de etileno y la tetrametilensul-
25 fona, fundándose principalmente en el importante subcri-

419257



1 terio de baja toxicidad. Un disolvente que posea una ines-
tabilidad marginal puede ser útil en la práctica de esta
invención si se toma la precaución de inyectarlo tarde en
la masa fundida preformada de manera que la exposición a
5 la elevada temperatura del proceso sea mínima. Los disol-
ventes con mayor estabilidad son más versátiles; la 2-pi-
rrolidona, por ejemplo, puede ser incorporada junto con
la alimentación de polímero o con la alimentación de agua
o puede ser inyectada como corriente independiente en la
10 fase de mezcla inicial sin ningún efecto secundario inde-
seable. Bajo estas condiciones, el carbonato de etileno
experimenta una ligera hidrólisis en el proceso y el sub-
producto dióxido de carbono produce burbujas indeseables
en la estructura extruída. Por lo tanto, cuando se utili-
15 za carbonato de etileno o un disolvente con una estabili-
dad marginal similar, se prefiere inyectarlo en una fase
posterior de la operación de extrusión con objeto de re-
ducir al mínimo la exposición a temperatura elevada.

20 La cantidad de disolvente a emplear dentro de los
límites prescritos estará determinada por varias conside-
raciones entre las que se encuentran el peso molecular
del polímero empleado (una mayor cantidad de disolvente
sirve para reducir la elevada viscosidad en estado fundi-
do de las composiciones constituídas por un polímero de
25 alto peso molecular) y las condiciones del proceso a uti-



1 lizar. Generalmente se prefiere emplear la cantidad mínima
de disolvente suficiente para desarrollar las propiedades
transversales deseadas en los filamentos, en interés de la
economía del proceso.

5 La composición monofásica extruible se forma sola-
mente dentro de unos límites definidos de temperaturas ele-
vadas. Ya se ha encontrado que si menos del 45 % de todos
los grupos nitrilo del polímero están hidratados, es decir,
asociados con moléculas de agua, la composición no tiene
10 la fluidez o la homogeneidad requerida para una extrusión
y una estirabilidad aceptables del producto hilado; y que
cuando se encuentra presente cualquier grupo nitrilo copu-
lado, la composición de polímero es difícil de extruir si
están hidratados menos del 80 % de los nitrilos copulados.
15 Por otra parte, si se encuentra agua en exceso sustancial
sobre la capaz de hidratar los grupos nitrilo del políme-
ro a una temperatura particular de la composición, dentro
del intervalo de temperaturas en el que se produce la hi-
dratación, entonces el exceso de agua (es decir, el agua
20 sobre la cantidad capaz de combinarse con los grupos ni-
trilo a la temperatura seleccionada) presentará tendencia
a formar una segunda fase. Pueden tolerarse pequeñas canti-
dades de este agua en exceso (es decir, hasta alrededor
del 7 % del peso del polímero más de la que puede combi-
25 narse como hidrato a la temperatura empleada), pero el

419257



1 agua total no debe pasar de la requerida para hidratar to-
dos los grupos nitrilo. Puede tolerarse un exceso mayor
(9-10 %) si las unidades de comonomero son hidrofílicas,
5 pero un gran exceso de agua es inaceptable porque inter-
fiere con la extrusión y produce burbujas y roturas del
extruído, además de discontinuidades en el proceso.

 La adición del disolvente compatible a estas com-
posiciones también hace que los citados requisitos sobre
la cantidad de agua sean algo menos rígidos; se producen
10 composiciones prácticamente monofásicas tanto cuando se
reduce el contenido en agua (respecto a los requisitos an-
tes descritos) en una cantidad que puede llegar a ser apro-
ximadamente igual al peso del disolvente compatible añadi-
do como cuando simplemente se agrega el disolvente sin nin-
15 gún otro cambio en la composición. La razón de esta flexi-
bilidad adicional en las composiciones que contienen disol-
vente no ha sido definida claramente. Existen indicios de
que el polímero se asocia con un verdadero disolvente con
preferencia al agua a temperaturas de hasta unos 180°C.
20 Así, en la Figura 4, la curva A representa el grado de hi-
dratación del poliacrilonitrilo (sin modificador comonomé-
rico) a medida que aumenta la temperatura. La curva B re-
presenta la hidratación del poliacrilonitrilo en presencia
de 3 % de carbonato de etileno y la curva C representa la
25 hidratación del poliacrilonitrilo en presencia de 5 % de

419257



1 carbonato de etileno (ambos valores calculado sobre el po-
límero). Se observará que la hidratación en presencia de
disolvente se produce por etapas, indicando la presen-
5 cia de un impedimento de copulación en los casos en los
que se encuentra presente un disolvente. Se supone que la
asociación polímero-disolvente es más estable que la aso-
ciación polímero-agua y que la presencia de disolvente re-
duce los grupos nitrilo copulados disponibles para la aso-
10 ciación con agua a temperatura más baja. Esto puede expli-
car las necesidades reducidas de agua (y la disponibilidad
de la opción para reducir el agua en una cantidad igual al
disolvente agregado). La tolerancia para un exceso de agua,
que normalmente tendería a formar una fase distinta, no ha
15 sido explicada. Es posible que la asociación disolvente-
polímero sea reversible y que la porción del disolvente no
asociada en algún momento pueda actuar como un agente so-
lubilizante de la porción del agua simultáneamente no aso-
ciada.

20 Por lo tanto, para ser prácticamente configurables
en filamentos, las composiciones extruibles de un políme-
ro de acrilonitrilo, agua y un disolvente compatible, que
son útiles en el procedimiento de esta invención, deben
contener como mínimo alrededor del 45 % del agua neces-
25 ria para hidratar todos los grupos nitrilo o el 80 % del
agua necesaria para hidratar cualquier grupo nitrilo copu-

419257



1 lado del polímero, cualesquiera de estas cantidades que
sea mayor, o esta cantidad menos un peso que puede llegar
a ser igual al del disolvente compatible empleado. Es im-
portante que se cumpla el mínimo mayor del 45 % o del
5 80 %. En general, con polímeros que contienen alrededor
de 7,5 % en peso o menos de modificación por uno o más de
los monómeros copolimerizables más comúnmente utilizados,
la cantidad mínima de agua necesaria, antes de la reduc-
ción opcional basada en el disolvente compatible, para una
10 buena conformabilidad será del 80 % de la requerida para
hidratar los grupos nitrilo copulados. Los polímeros de
mayor modificación (es decir, más del 7,5 % en peso) con
unidades de estos monómeros habitualmente requieren como
mínimo, antes de la reducción opcional basada en el disol-
15 vente, la cantidad de agua necesaria para hidratar al 45 %
de los grupos nitrilo totales.

Las composiciones que han de ser configuradas pue-
den ser formadas fácilmente agregando la cantidad exacta
de agua deseada para hidratar entre el 45 % como mínimo
20 de todos los grupos nitrilo o el 80 % de todos los grupos
nitrilo copulados, cualesquiera de estas cifras que sea
la mayor, y como máximo la cantidad combinada como hidra-
to a esa temperatura más el 7 % del peso del polímero, no
pasando la cantidad total de agua de la requerida para hi-
25 dratar a todos los grupos nitrilo (observando la misma

419257



1 limitación sobre el total y la reducción opcional de has-
ta un peso igual al del disolvente compatible empleado en
cualquier caso) y de 0,5 a 10 % del disolvente compatible
del polímero y calentando la mezcla bajo la presión autóge-
5 na o más alta, a la temperatura (T_h) necesaria para for-
mar una sola fase (que es indicativa de la formación de
hidrato). Alternativamente, puede emplearse un exceso de
agua, calentar la composición a la temperatura deseada ba-
jo la presión autógena y separar el exceso de agua por la
10 acción de la gravedad (el hidrato fundido es más denso
que el agua) o por evaporación. Consideraciones de tipo
práctico, como estabilidad del disolvente en el sistema,
indicarán si el disolvente debe añadirse antes o después
de la etapa de concentración. Después de preparada, la com-
15 posición conservará su carácter monofásico a temperaturas
algo más altas y algo más bajas que la necesaria para la
preparación. Así, la composición extruible conteniendo di-
solvente, una vez preparada, es configurable a temperatu-
ras de hasta unos 25°C por debajo o unos 10°C por encima
20 de T_h (la temperatura mínima de preparación). La configu-
ración de la composición a una temperatura más baja que
la necesaria para la preparación del hidrato acelera el en-
friamiento y provoca la formación de filamentos sólidos.

25

419257



1 a) Determinación de la cantidad de agua necesaria para la
5 composición polímero/agua

La primera etapa en la selección de una composición monofásica configurable de esta invención es determinar la cantidad de agua requerida para hidratar el polímero en ausencia del disolvente orgánico compatible. Debido a que los grupos nitrilo del homopolímero de acrilonitrilo están prácticamente copulados al 100 %, la cantidad mínima de agua necesaria, en ausencia del disolvente, para obtener composiciones configurables será la cantidad necesaria para hidratar al 80 % de los grupos nitrilo del homopolímero. Análogamente, debido a que la copulación de los grupos nitrilo en los copolímeros de acrilonitrilo en los que las unidades de comonomero constituyen alrededor del 15 % en peso o más de las unidades del copolímero está impedida prácticamente por completo, la cantidad mínima de agua necesaria para obtener composiciones configurables de estos copolímeros será la necesaria para hidratar al 45 % de todos los grupos nitrilo del polímero. La cantidad máxima de agua que puede ser acomodada por el homopolímero o por los copolímeros más comunes es la combinada como hidrato a la temperatura empleada más el 7 % en peso sobre el polímero, no pasando el agua total de la requerida para hidratar todos los grupos nitrilo.

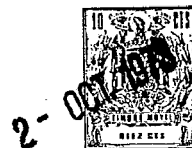
25 La determinación de la cantidad mínima de agua que



1 puede ser utilizada en ausencia del disolvente orgánico
compatible con un copolímero de acrilonitrilo que contenga
5 hasta alrededor del 15 % en peso de unidades de comonómero no es tan sencilla como realizar simplemente los
cálculos del párrafo anterior, porque estos copolímeros
pueden contener grupos nitrilo copulados y no copulados.
En otras palabras, la cantidad de agua que constituye el
mínimo dependerá del número de grupos nitrilo copulados
que se encuentran presentes en el polímero. Para determinar
10 cuántos grupos nitrilo copulados puede haber, se realiza un análisis térmico diferencial (en adelante ATD) de
las mezclas de copolímero-agua. El ATD constituye un medio de medida de los fenómenos endotérmicos o exotérmicos
en una muestra a medida que varía la temperatura de
15 la misma y los datos obtenidos sugieren que la descopulación-hidratación de los grupos nitrilo copulados es un fenómeno
endotérmico. Así, en un registro de la cantidad de calor absorbida cuando se calienta una muestra de un polí-
mero de acrilonitrilo y agua por el procedimiento ATD, la
20 magnitud de cualquier aumento en la cantidad de calor absorbida a lo largo de un cierto intervalo de temperatura
se toma como medida del grado producido de descopulación/
hidratación de los grupos nitrilo copulados.

25 Realizando una serie de determinaciones ATD (el procedimiento será descrito más adelante) sobre una mez-

419257



1 cla dada de polímero de acrilonitrilo/agua donde la única
variable a través de la serie es la proporción de políme-
ro y agua presentes, puede construirse un gráfico que re-
5 presenta ΔH (calorías absorbidas durante la descopula-
ción-hidratación de los grupos nitrilo copulados) en fun-
ción del contenido en agua del material. Este gráfico es-
tá indicado en la Figura 1, donde las curvas A a E repre-
sentan los gráficos para cinco polímeros acrílicos dife-
rentes. La curva marcada A representa los datos para el
10 poliacrilonitrilo, donde prácticamente todos los grupos
nitrilo están copulados. Así, el valor máximo de ΔH para
esta curva se cree que representa el calor en calorías im-
plicado en la descopulación-hidratación de todos los gru-
pos nitrilo copulados en un polímero prácticamente copu-
15 lado por completo. Si el polímero empleado es un copolí-
mero, habrá un número menor de grupos nitrilo copulados
(como se ha explicado antes, la presencia de unidades de
comonómero impide la copulación del nitrilo) y el valor
máximo de ΔH para estos copolímeros será necesariamente
20 inferior al ΔH máximo para el poliacrilonitrilo. Tomando
la relación de ΔH máximo para cualquier copolímero a ΔH
máximo para el poliacrilonitrilo, se obtiene la fracción
ponderal del copolímero que está formada por restos de
25 acrilonitrilo copulados.

La Tabla I contiene los cinco polímeros acrílicos

419257

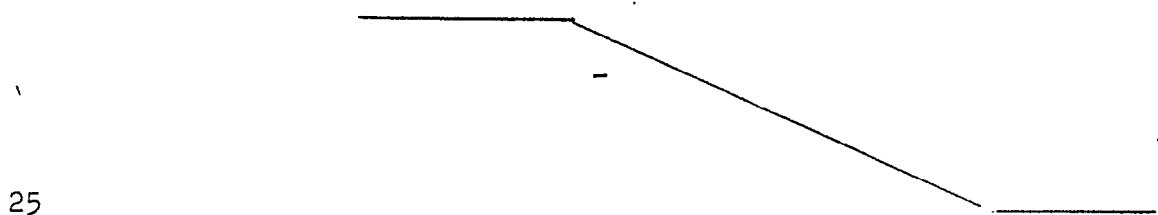


1 cuyas curvas ATD están indicadas en la Figura 1, junto con
la cantidad calculada (porcentaje en peso sobre el políme
ro) de agua que es necesaria para hidratar completamente
5 todos los grupos nitrilo del polímero y el valor máximo
de ΔH para cada polímero. A partir de estos valores de ΔH ,
se calcula la cantidad (porcentaje en peso sobre el políme
ro) de agua necesaria para la hidratación de todos los
grupos nitrilo copulados del polímero.

10 Los valores representados en la Figura 1 están se-
leccionados para hacer más precisa la determinación del

H máximo; es decir, expresando ΔH en calorías por gramo
de mezcla, ΔH disminuye con el agua adicional por encima
de la requerida para hidratar los grupos nitrilo copulados,
identificándose claramente el ΔH máximo. Una vez que se
15 ha determinado el valor máximo para un polímero dado, es
más útil expresar ΔH en calorías por gramo de polímero;
la determinación más precisa del agua necesaria se deduce
de estos valores como sigue (ilustrado para el polímero B):

20
$$\frac{11,7}{17,1} \times 34 = 23,3 \text{ partes de agua/100 partes de polímero.}$$





419257

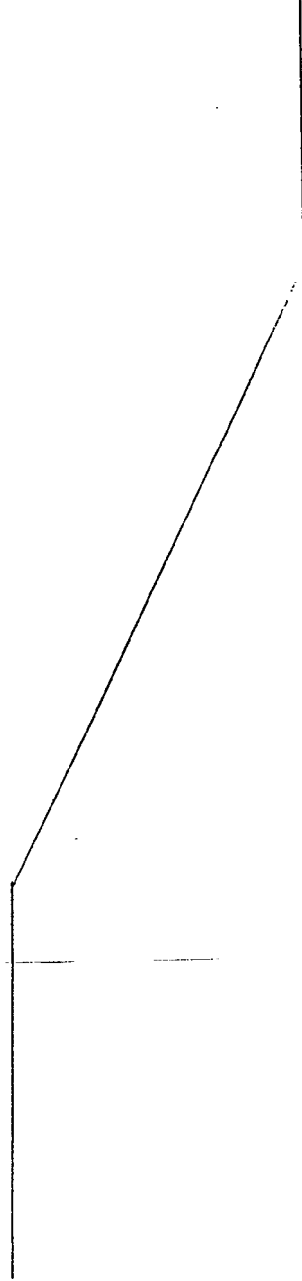
419257

TABLA I

Fig. 1 curva	Composicion del polimero (moles%) [†]	% calculado de agua necesaria para la hidratag- cion completa ^{††}	ΔH máximo (cal/g de mezcla)	ΔH máximo (cal/g de polimero).	ATD - % determinado de H ₂ O para hidra- tar los ni trilos co- pulados ^{††}
A	AN (100)	34	12,8	17,1	33,3
B	AN/AM/ESS (96,1/3,8/0,1)	31,8	9,5	11,7	23,3
C	AN/AM/ESS (92,1/7,8/0,1)	29,7	4,2	5,0	9,9
D	AN/ESS (99,5/0,5)	33,3	11,5	14,7	29,2
E	AN/ESS (98,9/1,1)	32,6	10,4	13,5	26,8

[†] AN = acrilonitrilo; AM = acrilato de metilo; ESS = estirensulfonato sódico

^{††} partes de agua por 100 partes de polimero.



15

20

25

419257

1

TABLA I

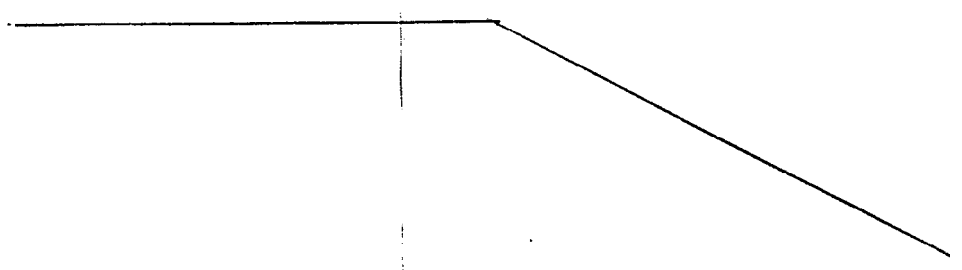
	Fig.1 curva	Composición del polímero (moles%)*	% calculado de agua necesaria para lahidrata- ción completa**	ΔH máximo (cal/g de mezcla)	ΔH (ca pol
5	A	AN (100)	34	12,8	
	B	AN/AM/ESS (96,1/3,8/0,1)	31,8	9,5	
	C	AN/AM/ESS (92,1/7,8/0,1)	29,7	4,2	
	D	AN/ESS (99,5/0,5)	33,3	11,5	
10	E	AN/ESS (98,9/1,1)	32,6	10,4	

15

* AN = acrilonitrilo; AM = acrilato de metilo; ESS = estireno;
 ** partes de agua por 100 partes de polímero.

20

25





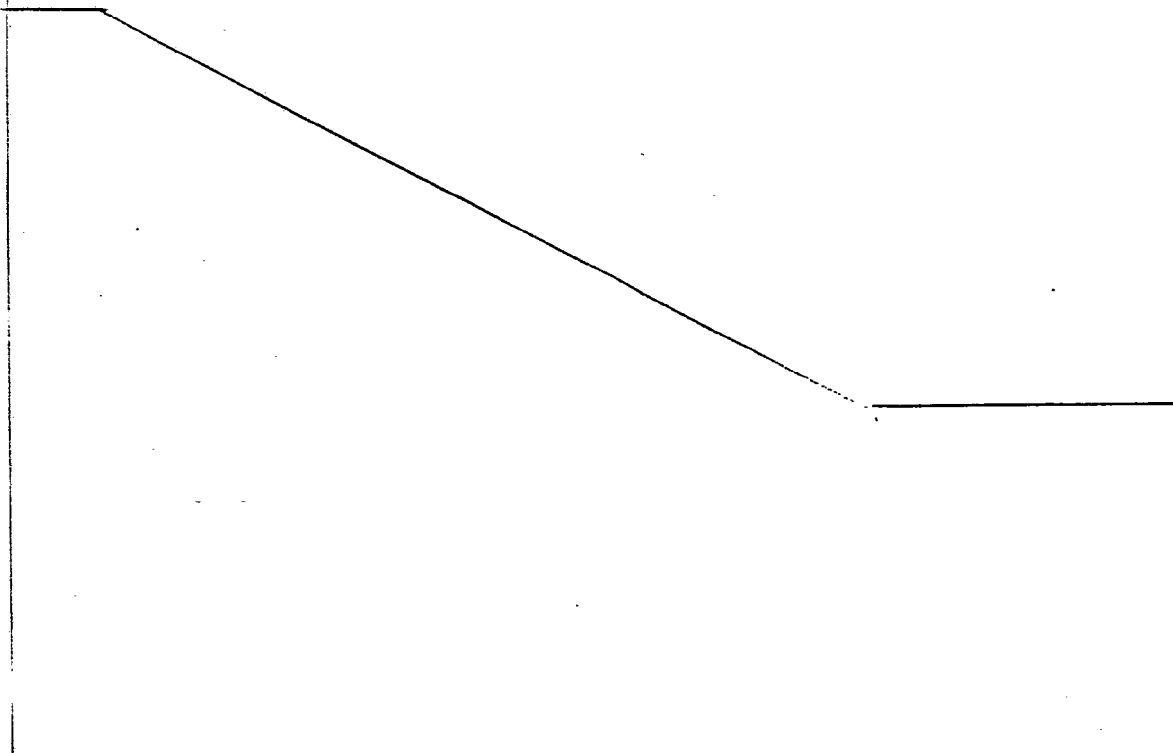
419257

TABLA I

Calor necesario para hidratación completa ^{xx}	ΔH máximo (cal/g de mezcla)	ΔH máximo (cal/g de polímero).	ATD - % determinado de H ₂ O para hidratar los nitrilos copulados ^{xx}
34	12,8	17,1	33,3
31,8	9,5	11,7	23,3
29,7	4,2	5,0	9,9
33,3	11,5	14,7	29,2
32,6	10,4	13,5	26,8

acrilato de metilo; ESS = estirensulfonato sódico

partes de polímero.



479257



1 Como puede observarse en la Figura 1, el agua empí-
rica necesaria para la hidratación completa del poliacrilo-
nitrilo (25 % sobre la mezcla; 33,3 % sobre el polímero) es
5 ta de acuerdo con la cantidad calculada necesaria. También
se observa en la columna "ATD - % determinado de agua para
hidratar los nitrilos copulados" que el número de nitrilos
copulados en los copolímeros B-E es inferior al número to-
tal de grupos nitrilo presentes, lo que ilustra el efecto
de impedimento de la copulación ejercido por la presencia
10 de las unidades de comómero.

 Con datos del tipo citado en la mano, se puede cal-
cular cuánta agua es necesaria para hidratar al 80 % de los
grupos nitrilo copulados y cuánta agua es necesaria para
hidratar al 45 % de todos los grupos nitrilo. La cantidad
15 mínima de agua necesaria entonces en ausencia del disol-
vente orgánico compatible, para este tipo de copolímero,
será la cantidad que cumple ambos criterios; en otras pala-
bras, la mayor de las dos cantidades.

 Ilustraremos este cálculo para el polímero B:
20 80 % de nitrilos copulados: $0,8 \times 23,3 = 18,64$ % de agua
45 % de todos los nitrilos: $0,45 \times 31,8 = 14,31$ % de agua.

 Por lo tanto, se observa que el contenido mínimo
de agua para el polímero B, en ausencia del disolvente, de-
be ser seleccionado como el 80 % del requerido para hidra-
25 tar los nitrilos copulados. Para el polímero C, sin embar-



1 go, el "valor 80 %" es 7,9 % mientras que el "valor 45 %" es el 11,4 %, indicando que para este polímero el agua mínima, en ausencia del disolvente, debe ser el 45 % de la requerida para hidratar a todos los grupos nitrilo presentes.
5

La inclusión de hasta el 10 % en peso (sobre el polímero) de un disolvente compatible de acuerdo con esta invención no requiere en general una desviación de las composiciones de polímero/agua determinadas por el procedimiento anterior. Sin embargo, es evidente que el uso del disolvente hace que la relación polímero/agua sea menos crítica. No solamente es posible reducir el contenido en agua en una cantidad que puede ser igual al peso del disolvente agregado, sino que algunas veces es factible un ligero aumento del contenido en agua sobre el máximo tolerable sin disolvente como resultado del uso del disolvente, sin incurrir en dificultades de proceso.
10
15

b) Determinación de las temperaturas de hidratación

En esta memoria, la temperatura de hidratación, T_h , es la temperatura mínima a la que una composición operativa de componente polimérico/agua se convierte prácticamente en una masa fundida monofásica configurable, es decir, la temperatura a la que se ha producido una hidratación suficiente para formar una masa fundida. El agua en exceso sobre la que se combina a T_h es tolerable dentro de los límites
20
25

419257



1 tes antes indicados. Si la masa fundida hidratada obtenida
 contiene menos agua combinada que la que se combina cuando
 todos los grupos nitrilo están asociados en una relación
 1:1 con moléculas de agua, entonces puede combinarse agua
5 adicional, si se encuentra presente, elevando la temperatu-
 ra. Así, para cualquier componente polimérico, puede selec-
 cionarse una temperatura operativa dentro de un intervalo
 de temperaturas.

 Si la composición se ha elevado a T_h , puede tolerar
10 se una reducción moderada de la temperatura de hasta unos
 25°C sin pérdida de conformabilidad, debido a la histéresis
 en el ciclo de hidratación/deshidratación. También puede
 tolerarse un moderado aumento de temperatura, de hasta unos
15 100°C, pero si se encuentra presente un exceso de agua, la
 formación de asociaciones adicionales de grupo nitrilo/agua
 puede dar lugar a una composición alterada (que depende de
 la relación entre el grado de hidratación y la temperatura
 en ese intervalo de temperatura). En general, se ha encon-
 trado preferible emplear una temperatura de configuración
20 algo inferior a T_h y un exceso de agua dentro del interva-
 lo operable, antes especificado. Discutiremos esto con más
 detalle a continuación.

 También se realiza mejor la determinación de la
 temperatura de hidratación de un polímero particular en
25 ausencia del disolvente orgánico compatible. Las composi-

419257



1 ciones monofásicas hidratadas, exentas de disolvente, des-
critas en la sección precedente, no pueden formarse simple-
mente agregando una cantidad de agua dentro del intervalo
5 requerido al polímero de acrilonitrilo, porque los hidra-
tos se forman solamente a temperaturas elevadas. Las ele-
vadas temperaturas requeridas pueden ser determinadas para
cualquier composición de polímero de acrilonitrilo por me-
dios visuales o, con más precisión en muchos casos, por es-
pectroscopía Raman Laser.

10 La temperatura puede ser aproximada visualmente
agregando la cantidad necesaria de agua al polímero en un
tubo de vidrio de paredes gruesas, cerrando herméticamente
el tubo y calentando la mezcla. A medida que la mezcla se
calienta, el polímero permanece prácticamente en forma de
15 polvo seco hasta que comienza la hidratación, después de
lo cual el polímero se convierte en un fluido algo turbio,
visualmente uniforme. La turbidez disminuye al calentar
hasta la temperatura todavía más alta necesaria para com-
pletar la hidratación de todos los grupos nitrilo, siempre
20 que se haya agregado agua suficiente para permitir una hi-
dratación completa.

25 El medio más preciso para determinar el intervalo
de temperaturas de hidratación implica el uso de la espec-
troscopía Raman con Laser (en adelante ERL). ERL es un me-
dio de determinar cuantitativamente ciertos tipos de enla-

419257



1 ces por análisis del espectro de la radiación dispersa re-
sultante de la exposición de una muestra caliente a un ra-
yo Laser. Realizando el análisis ERL (cuyo procedimiento
se indica más adelante) sobre una muestra de un polímero
5 de acrilonitrilo en agua, se obtienen datos con los que
puede construirse un gráfico que muestra la cantidad de en-
laces nitrilo presentes en la muestra en función de la tem-
peratura. El gráfico también puede ser utilizado para in-
dicar la cantidad de grupos nitrilo hidratados presentes.

10 Las Figuras 2 y 3 son gráficos de los datos obte-
nidos por ERL. La Figura 2 es un gráfico de los valores ERL
obtenidos sobre una muestra del copolímero B de la Tabla I.
En la Figura 3, la curva marcada "B" es un gráfico de los
mismos datos ERL y la curva marcada "A" es un gráfico de
15 los datos ERL obtenidos sobre un copolímero de acrilonitri-
lo/acetato de vinilo/estirensulfonato sódico en una rela-
ción ponderal de 93,6/6/0,4.

Como se observa en la Figura 2, un análisis ERL
del copolímero B de la Tabla I revela que a medida que la
20 temperatura aumenta, la banda de nitrilo (2234 cm^{-1}), que
está señalada por los círculos, comienza a desaparecer a
unos 140°C , es decir, la concentración de nitrilo comien-
za a disminuir. La banda de nitrilo alcanza una meseta en-
tre unos 170°C y 190°C ; después, a medida que continúa la
25 calefacción, desaparece finalmente a unos 225°C . Simultá-

419257



1 neamente aparece una nueva banda a 2050 cm^{-1} , señalada
por las x, a unos 140°C , alcanza una meseta entre unos
5 170°C y 190°C y asciende hasta un máximo a unos 225°C . Se
observa que la temperatura constante de cada una de las
bandas está entre unos 170°C y 190°C y que la intensidad
de la banda de nitrilo en esta meseta es alrededor de un
tercio de su intensidad inicial, mientras que el nivel de
intensidad de la nueva banda en la meseta es alrededor de
10 $2/3$ de su máximo. La Figura también sugiere que a medida
que la curva de nitrilo hidratado continúa aumentando des-
pués de pasada la meseta y la curva de nitrilo continúa dis-
minuyendo, los nitrilos no copulados también se asocian con
el agua; esta hidratación no es determinada por el análi-
sis ATD tal como se ha descrito.

15 No todos los polímeros acrílicos presentan una me-
seta que sugiere la hidratación de los nitrilos copulados.
Por ejemplo, los copolímeros de acrilonitrilo y acetato
de vinilo o metilvinilpiridina se hidratan al parecer en
orden inverso al del copolímero descrito en la Figura 2,
20 es decir, aparentemente se hidratan por hidratación de los
grupos nitrilo no copulados primero, seguido de la hidrata-
ción de los nitrilos copulados. Los copolímeros de acetato
de vinilo aparecen idénticos a sus contrapartidas de acri-
lato de metilo en el análisis ATD pero muy diferentes en
25 el análisis ERL. Esto es ilustrado por la Figura 3, que des

4.9257



1 cribe un gráfico de los valores ERL obtenidos con un terpo-
límero de acrilonitrilo/acetato de vinilo/estirensulfonato
sódico en una relación molar de 93,6/6/0,4 como curva A.
La curva B es un gráfico de los valores ERL obtenidos pa-
5 ra el copolímero utilizado para obtener el gráfico de la
Figura 2 y ha sido insertada en la Figura 3 para facilitar
la discusión de la curva A.

 Para determinar la temperatura mínima operable a
la cual puede formarse un hidrato monofásico exento de di-
10 solvente para cualquier polímero de acrilonitrilo dado (T_h),
se traza una línea horizontal sobre el gráfico ERL al va-
lor 0,45 para la Fracción de Nitrilos Hidratados y otra lí-
nea horizontal en el valor de la Fracción de Nitrilos Hi-
15 dratados que corresponde a 0,8 veces la fracción de nitri-
los copulados presentes (calculada a partir de las relacio-
nes ATD). Cada línea horizontal se traza de forma que in-
terseca a la curva de los valores Raman Laser que represen-
ta a ese polímero. El más alto de los dos valores de la
temperatura para estas intersecciones ha resultado ser em-
20 píricamente aproximadamente la temperatura mínima a la
cual puede formarse una composición hilable en ausencia
de un disolvente. Tomando el valor de la temperatura más
alto (T_h) y la correspondiente agua mínima más alta, se
25 garantiza que se cumplen las dos limitaciones de hidratar
por lo menos al 45 % de todos los grupos nitrilo y por lo

419257



1 menos al 80 % de los nitrilos copulados.

5 La temperatura máxima requerida para formar los hidratos monofásicos será la temperatura a la cual todos los nitrilos están hidratados. Así, leyendo en el gráfico ERL la temperatura a la cual están hidratados todos los grupos nitrilo (donde la fracción de nitrilos hidratados es igual a 1), se encuentra la temperatura necesaria para una composición totalmente hidratada.

10 La inclusión del disolvente orgánico compatible no requiere una desviación de las temperaturas operables determinadas por el procedimiento anterior. Sin embargo, se ha encontrado que la adición del disolvente reduce la viscosidad del hidrato a una temperatura dada y permite la extrusión a una temperatura mínima algo menor. La reducción del contenido de agua en una cantidad que puede llegar a ser igual al peso del disolvente empleado tiende a restaurar la viscosidad normal en estado fundido, como cabría esperar.

20 Como ya se ha dicho antes, se ha encontrado que la temperatura de configuración o extrusión de un hidrato que contiene un disolvente compatible puede variar de la temperatura determinada de formación del hidrato en unos 25°C por debajo hasta unos 10°C por encima de dicha temperatura. Una temperatura de configuración demasiado baja
25 produciría discontinuidades durante la extrusión o daría

419257



1 lugar a un artículo configurado de mala calidad, v.g., con
teniendo burbujas frecuentes, porque una parte del agua se
encontraría en exceso sobre la combinada a esta temperatu-
ra (como es evidente en el gráfico ERL). Si se utiliza una
5 temperatura inferior a la preferida para configurar una
composición con un grado de hidratación del polímero pró-
ximo al mínimo requerido, entonces es preferible utilizar
un polímero de una viscosidad inherente menor que la que
se utilizaría a unas temperaturas de configuración más al-
tas para composiciones en las cuales la cantidad de agua
10 presente es próxima al máximo permisible.

Durante la extrusión puede producirse cierta ten-
dencia a la aparición de burbujas en la estructura extruí-
da. La formación de estas burbujas puede ser suprimida por
15 enfriamiento forzado de la estructura configurada emergen-
te o mediante el uso de presión alrededor del extruído du-
rante un corto tiempo después de la extrusión. También es
útil desairear la composición antes de la extrusión. La
desaireación puede realizarse congelando la composición y
20 evacuando el envase y después recalentando o procesando la
composición en una extruidora del tipo de husillo adecua-
da.

Las composiciones de hidrato monofásicas útiles
aquí presentan un grado práctico de estabilidad bajo las
25 presiones autógenas o más altas y a temperaturas dentro

4 19 257



1 del intervalo antes descrito. Pueden ser utilizadas para
producir filamentos que después de estirados y hervidos
presentan propiedades del bucle mejoradas sobre los fila
mentos preparados sin la presencia del disolvente compati-
5 ble, cuando se miden después de hervir durante 30 minutos.

La extrusión propiamente dicha puede realizarse en
extruidoras convencionales de filamentos, como por ejem-
plo en una extruidora de husillo doble o en una extruidora
por fusión.

10 c) Procedimientos de ensayo

Procedimiento de análisis ATD

1. Una mezcla de polímero/agua (5-10 mg) de com-
posición conocida se transfiere rápidamente a un pequeño
envase de aluminio y se cierra herméticamente. El envase
15 es capaz de resistir una presión de reventón de 45 psig
(3,15 kg/cm²).

2. El envase de la muestra se coloca en un bucle
del par termoeléctrico diferencial en una célula ATD
"Stone" [modelo Tracor SH-15BR2-Ni, que tiene una capaci-
dad de 3000 psig (210 kg/cm²) de presión interna a 500°C].
20 Un envase sellado vacío del mismo tipo se coloca en el
otro bucle de la célula para servir como lado de referen-
cia del sistema.

3. Se monta la célula, se presuriza a 500 psig
25 (35 kg/cm²) con nitrógeno, para reducir al mínimo la po-

4 19 2 57



1 sibilidad de pérdidas de agua de la célula de muestra como resultado de cualquier pequeña fuga, y se precalienta a la máxima potencia del horno durante 2 minutos. El horno es un Tracor ("Stone") modelo HP-202.

5 4. Se inicia el programa de temperaturas (nominalmente un aumento de temperatura de $22,5^{\circ}\text{C}$ por minuto).

10 5. Se deja que la célula atraviese el intervalo de temperatura de interés mientras simultáneamente se registran los fenómenos inducidos térmicamente en un registro gráfico de tira y en un gráfico X-Y.

15 6. El área máxima sobre el registro gráfico de tira se determina empleando un planímetro polar y el calor de reacción correspondiente se calcula comparando este área con la producida por análisis de un patrón reproducible (v.g. indio metálico, que funde a 157°C ; $\Delta H = 6,79$ cal/g). La curva $\Delta T/\text{tiempo}$ se integra desde la primera desviación detectable de la línea de base a partir del estado estacionario hasta el punto donde la curva parece haber restablecido el estado estacionario una vez completada la reacción, interpolándose linealmente la línea de base durante el intervalo de transición propiamente dicho. La expresión completa para el calor de reacción (cal/g de polímero) viene dada por:

20

25



419257

1

$$\Delta H \text{ (cal/g de mezcla) muestra} = \frac{(\text{área})_{\text{muestra}}}{(\text{área})_{\text{patrón}}} \times$$

$$\frac{(\text{peso})_{\text{patrón}}}{(\text{peso})_{\text{muestra}}} \times \frac{(\Delta T \text{ sensibilidad})_{\text{muestra}}}{(\Delta T \text{ sensibilidad})_{\text{patrón}}} \times$$

5

$$\frac{(\text{velocidad del gráfico})_{\text{patrón}}}{(\text{velocidad del gráfico})_{\text{muestra}}}$$

$$\Delta H \text{ (cal/g de polímero)} = \Delta \frac{H \text{ muestra (cal/g de mezcla)}}{\% \text{ en peso de polímero en la muestra}} \times 100$$

10

Las temperaturas de reacción pueden ser leídas directamente en el eje de temperaturas del gráfico X-Y, que registra la salida de un par termoelectrónico situado en la cámara de muestras.

15

Las temperaturas de transición pertinentes pueden ser leídas en la intersección extrapolada de la línea de base del estado estacionario antes de iniciarse la transición con el borde de baja temperatura del pico endotérmico.

20

Los valores de la FEM se convierten en temperaturas utilizando los datos publicados para el "Platinel" II (referencias a 0°C) de acuerdo con Olsen y Freeze, J. Nat. Bur. Stds. 68c, 272 (1964).

25

La relación de polímero/agua en la muestra analizada es determinada termogravimétricamente calentando una muestra distinta a sequedad en una corriente de nitrógeno.

4 19 257



1

Procedimiento de análisis ERL

El procedimiento ERL es el siguiente: una muestra del polímero de acrilonitrilo particular que se desea utilizar combinada con alrededor del 50 % de su peso de agua (el exceso de agua carece de importancia en este análisis) se encierra herméticamente en un tubo de cuarzo después de haber congelado y evacuado a la presión correspondiente a la presión de vapor del agua a esa temperatura. El tubo se monta en un horno en contacto con un par termoeléctrico de hierro-constantán calibrado y se calienta a través del intervalo de temperatura de interés por un medio que permita el ajuste gradual de la temperatura y el mantenimiento a una temperatura dada durante el tiempo requerido para barrer el espectro de la radiación dispersa.

15

La muestra es excitada por un Laser de iones de Argon ($\lambda = 4880 \text{ \AA}$) que opera a 200 milivatios o menos. El espectro de la radiación dispersa es explorado a cada temperatura de interés utilizando un monocromador doble "Spex" modelo 1400. La radiación dispersa a la longitud de onda seleccionada se deja caer sobre un tubo fotomultiplicador "E.M.I."-9558QM, cuya salida es medida por un fotocontador (Solid State Radiation Company, modelo 1120) y registrada en un registro gráfico de tira.

20

d) Ejemplos

25

En los ejemplos que siguen, todas las partes se

419257



1 dan en peso y las propiedades físicas se miden sobre filamentos únicos después de hervirlos durante 30 minutos o más en agua, salvo indicación en contrario; "l x d" representa el producto de la longitud por el diámetro.

5

EJEMPLO 1

En este ejemplo se emplea carbonato de etileno como disolvente compatible.

10 Se muele finamente un copolímero de acrilonitrilo/acrilato de metilo/estirensulfonato sódico (93,63/6/0,37 en peso) con una viscosidad inherente de 0,9. Sobre 100 partes del polímero se pulveriza una solución de 2,9 partes de carbonato de etileno disueltas en 13,3 partes de agua. La mezcla se introduce en una vasija, se cierra herméticamente y se hace girar durante 12 horas. El polvo aparentemente seco se transfiere a un cilindro provisto de un tamiz de 50 mallas (aproximadamente 20 alambres/cm) y dos tamices de 200 mallas (aproximadamente 79 alambres/cm) y un husillo con un orificio único de 0,01" de longitud y de diámetro (0,25 x 0,25 mm). Se inserta un pistón libre que
15 ajusta fuertemente, con juntas de Teflon[®]. El husillo se cierra prensando una almohadilla de Teflon[®] contra su cara externa. El cilindro se enfría a -10°C y se evacúa a través de una salida lateral entre el pistón y la hilera hasta que se alcanza la presión del vapor de agua a esta
20 temperatura. Se cierra la salida lateral, se calienta el
25

4 19 257



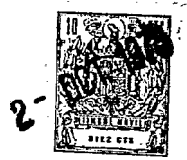
1 cilindro a 180°C y la hilera se calienta a 155-175°C duran
te unos 5 minutos. Se aplica al pistón una presión de 700-
1000 psig (49-70 kg/cm²) de nitrógeno; se retira la almo-
hadilla de la hilera y se arrolla un filamento continuo
5 a 75 yardas/minuto (68 m/min).

EJEMPLO 2

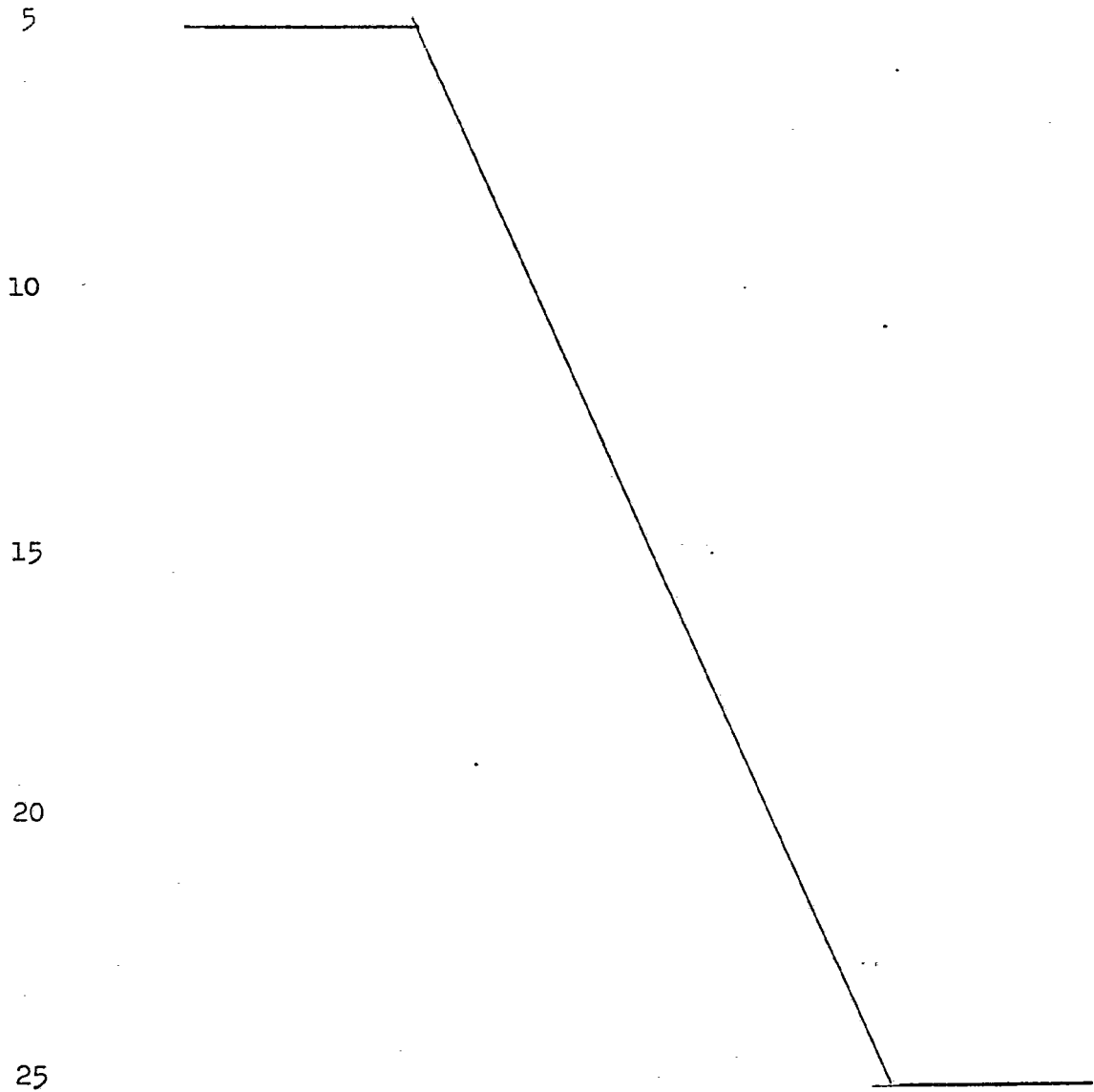
Este ejemplo ilustra el uso de cantidades varia-
bles del disolvente compatible.

10 Se realizan cinco hilaturas en las que el conteni-
do en carbonato de etileno (CE) se varía desde cero a
13,3 % (sobre el polímero). En estas preparaciones las
composiciones indicadas a base del polímero del Ejemplo 3
se dosifican a una extruidora de husillo doble que com-
prende, consecutivamente, una zona de alimentación, una
15 zona de fusión, una zona de mezcla y una zona de dosifica-
ción, siendo la temperatura más alta en ellas la dada en
la Tabla II. La masa fundida resultante se dosifica a la
presión indicada en una hilera con 38 ó 39 orificios de
0,010" x 0,007" de longitud x diámetro (0,25 x 0,18 mm)
20 que se mantiene a la temperatura indicada. (El ejemplo 2F
emplea una hilera con 12 orificios de las mismas dimensio-
nes). Los filamentos son hilados directamente en una cá-
mara acondicionadora que presenta las dimensiones y con-
diciones dadas y está presurizada con aire a la tempera-
25 tura ambiente. Todos los hilos son estirados hasta el

4 19 257



1 800 % de su longitud cuando son hilados (8X) en vapor de
agua saturado, a las presiones indicadas, y hervidos. Las
propiedades tensiles son las indicadas en la ultima co-
lumna de la Tabla II.



A 19257

19257

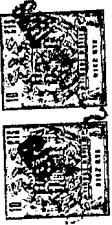


TABLA II

Ejempl plo	% H ₂ O/% CE (sobre el polímero)	Temp. O ₂ Masa fundi da/hilera.	Presión sobre ma- sa fundida (kg/cm ²)	Cámara de acon- dicionamiento, (longitud-cm/ Temp. O ₂ /Presión kg/cm ²)	Arrolla miento, (n/min)	Estirado denier/ filamento	Presión de estirado (kg/cm ²)	Propieda des ten- siles hi lo recto T/A (gpd %)	Bucle T/A (gpd %)
2A	26,5/0	175/172	42	20/140-145/atm	68	11,9	2,5	4,6/22,8	0,83/2,1
2B	25,8/3,23	172/175	42	15/140/1,4	96	7,6	1,4	4,3/24,1	1,5/9,0
2C	25/6,6	177/173	56	30/128/1,4	109	7,8	1,5	5,3/27,7	1,7/6,7
2D	24/9,3	177/175	56	30/128/1,4	109	10,5	1,5	3,9/31,2	1,9/13,8
2E	20/13,3	177/175	60	30/129/1,4	109	10,3	1,5	3,2/33,6	1,6/12,6
2F	27,5/-	170/169	63	-	-	-	-	-	-

CE = carbonato de etileno

T/A = tenacidad/alargamiento

* de aire alimentado a la cámara

419257

TABLA II

1

5

10

Ejem plo	% H ₂ O/% CE (sobre el polímero)	Temp. °C Masa fundi da/hilera.	Presión sobre ma- sa fundida (kg/cm ²)	Cámara de acon- dicionamiento, (longitud-cm/ Temp.°C/Presión kg/cm ²)	Arrolla- miento, (m/min)	Es- de fi
2A	26,5/0	175/172	42	20/140-145/atm	68	1
2B	25,8/3,23	172/175	42	15/140/1,4	96	
2C	25/6,6	177/173	56	30/128/1,4	109	
2D	24/9,3	177/175	56	30/128/1,4	109	
2E	20/13,3	177/175	60	30/129/1,4	109	
2F	27,5/-	170/169	63	-	-	

CE = carbonato de etileno

T/A = tenacidad/alargamiento

15

* de aire alimentado a la cámara

20

25

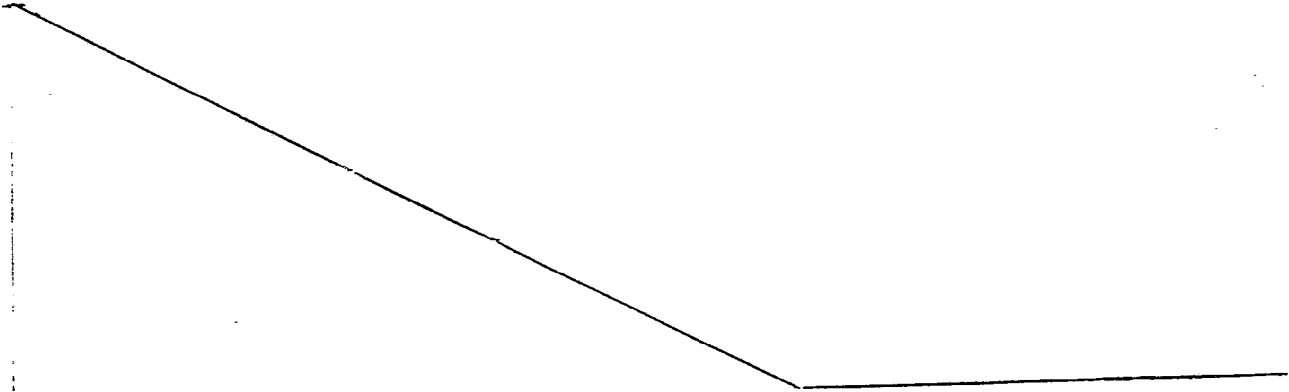
419257



TABLA II

Presión obre ma- à fundida (kg/cm ²)	Cámara de acon- dicionamiento, (longitud-cm/ Temp. °C/Presión kg/cm ²)	Arrolla- miento, (m/min)	Estirado denier/ filamento	Presión de estirado (kg/cm ²)	Propieda des ten- siles hi lo recto T/A (gpd %)	Bucle T/A (gpd %)
42	20/140-145/atm	68	11,9	2,5	4,6/22,8	0,83/2,1
42	15/140/1,4	96	7,6	1,4	4,3/24,1	1,5/9,0
56	30/128/1,4	109	7,8	1,5	5,3/27,7	1,7/6,7
56	30/128/1,4	109	10,5	1,5	3,9/31,2	1,9/13,8
60	30/129/1,4	109	10,3	1,5	3,2/33,6	1,6/12,6
63	-	-	-	-	-	-

a



419257



1 La preparación 2F no da resultado. Los filamentos
hilados son espumosos. Aunque este problema puede ser re-
suelto empleando una cámara acondicionadora, se producen
5 amplias fluctuaciones en la presión de hilatura, aparente-
mente debidas a la evaporación instantánea de una fase li-
bre de agua en la mezcla fundida para hilatura, que no ani-
maron a realizar más intentos de obtención de un producto
adecuado a partir de esta masa. La comparación con el afor-
tunado Ejemplo 2B ilustra claramente la menor criticidad
10 de la concentración de diluyente cuando se usa una peque-
ña proporción de disolvente del polímero en el diluyente.

Comparando los Ejemplos 2D y 2E se observa también
que no se obtiene ninguna ventaja con el uso de más de al-
rededor del 10 % del disolvente (basado sobre el polímero).

15

EJEMPLO 3

Este ejemplo ilustra el uso de carbonato de propi-
leno (CP), γ -butirolactona (BL) y tetrametilensulfona
(TMS) como disolvente compatible. Cada uno de ellos es em-
pleado en una composición que comprende 100 partes de un
20 polímero como el utilizado en el Ejemplo 1, con una visco-
sidad intrínseca de 1,0, 25 partes de agua y 6,6 partes
del disolvente y se utilizaron las siguientes condiciones:
temperatura de la masa fundida/hilera: 178/177°C; presión
sobre la masa fundida: 63 para CP, 56 para BL y TMS (kg/
25 cm²); hilera de 39 orificios, cada uno de ellos de 0,36 mm

419257



1 de longitud y 0,18 de diámetro; cámara de acondicionamiento de 30 cm de longitud, operando a 132°C con aire y vapor de agua a 1,3 kg/cm²; velocidad de arrollamiento del hilo de 109 m/min; y un denier del hilado de 70. Las propiedades tensiles de un filamento único del hilo después de estirar 8X en vapor de agua a 1,4 kg/cm² y hervir se encuentran en la Tabla III.

TABLA III

Disolvente	Hilo recto T/A, gpd/%	Bucle T/A gpd/%	Denier/filamento
CP	4,2/29,4	2,0/15,2	9,5
BL	4,0/29,8	1,8/11,8	10,8
TMS	4,2/28,9	1,9/13,1	9,9

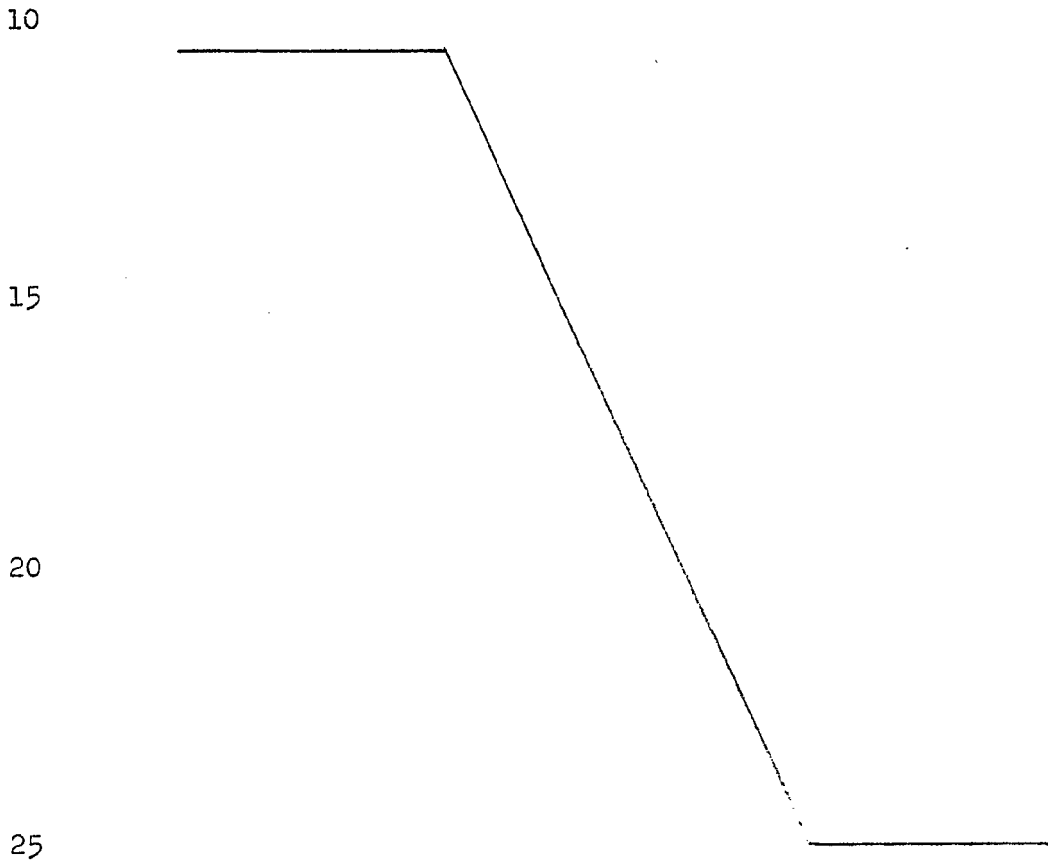
EJEMPLO 4

15 El aparato del Ejemplo 2 se utiliza en un procedimiento algo modificado para configurar composiciones que comprenden varias concentraciones de 2-pirrolidona (γ-butirolactama). En estas preparaciones, un polímero seco como el empleado en el Ejemplo 3 se configura en pequeños aglomerados que son dosificados continuamente a la extruidora en lugar de la mezcla de polímero/agua/disolvente; el agua y el disolvente compatible (2-pirrolidona) son dosificados independientemente. El polímero empleado es el del Ejemplo 2. La hilera contiene 45 orificios de 0,125 x 1 mm de

419257

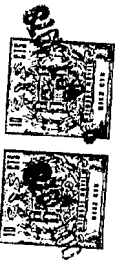


1 x d. Los filamentos se arrollan durante la hilatura a 122 m/min (A) y 132 m/min (B, C) para dar un denier hilado por filamento de 20,2 en cada caso. Continuamente se inyecta en la zona de mezcla de la extruidora una solución de 2-pirrolidona en agua para alcanzar las composiciones indicadas en la Tabla IV, que también resume los otros datos del proceso y las propiedades tensiles del filamento único de los hilos producidos después de estirar 8X en vapor de agua a $1,3 \text{ kg/cm}^2$ de presión y hervir.



419257

419257



2-

1

TABLA IV

Ejem. plo.	% H ₂ O/% 2P*	Temp. °C Masa fun- dida/hilera	Presión so- bre mesa fun- dida (kg/cm ²)	Cámara de acoñ dicionamiento, longitud-cm/ Temp. °C/Pre- sión, kg/cm ²	Estirado denier/ filamento	Propiedades tensiles hi- lo recto M/A (gpd %)	Bucle M/A (gpd %)
4A	24,4/3,8	180/180	70	20/93/2,2	2,9	5,5/34,4	1,8/13,7
4B	25/6,6	178/178	52,5	20/95/2,4	2,9	5,3/33,2	2,4/17,2
4C	25,7/9,5	178/177	52,5	20/96/2,2	3,3	4,3/32,6	1,8/13,6

10

* 2P = 2-pirrolidona
 ** de aire alimentado a la cámara

15

20

25

419257

1

TABLA IV

5	<u>Ejem plo.</u>	<u>% H₂O/% 2P*</u> (sobre el polímero)	<u>Temp. °C</u> <u>Masa fun- dida/hilera</u>	<u>Presión so- bre masa fun- dida</u> (kg/cm ²)	<u>Cámara de acon- dicionamiento,</u> <u>longitud-cm/</u> <u>Temp. °C/Pre- sión, kg/cm²</u>
	4A	24,4/3,8	180/180	70	20/93/2,2
	4B	25/6,6	178/178	52,5	20/95/2,4
	4C	25,7/9,5	178/177	52,5	20/96/2,2

10

* 2P = 2-pirrolidona

** de aire alimentado a la cámara

15

20

25

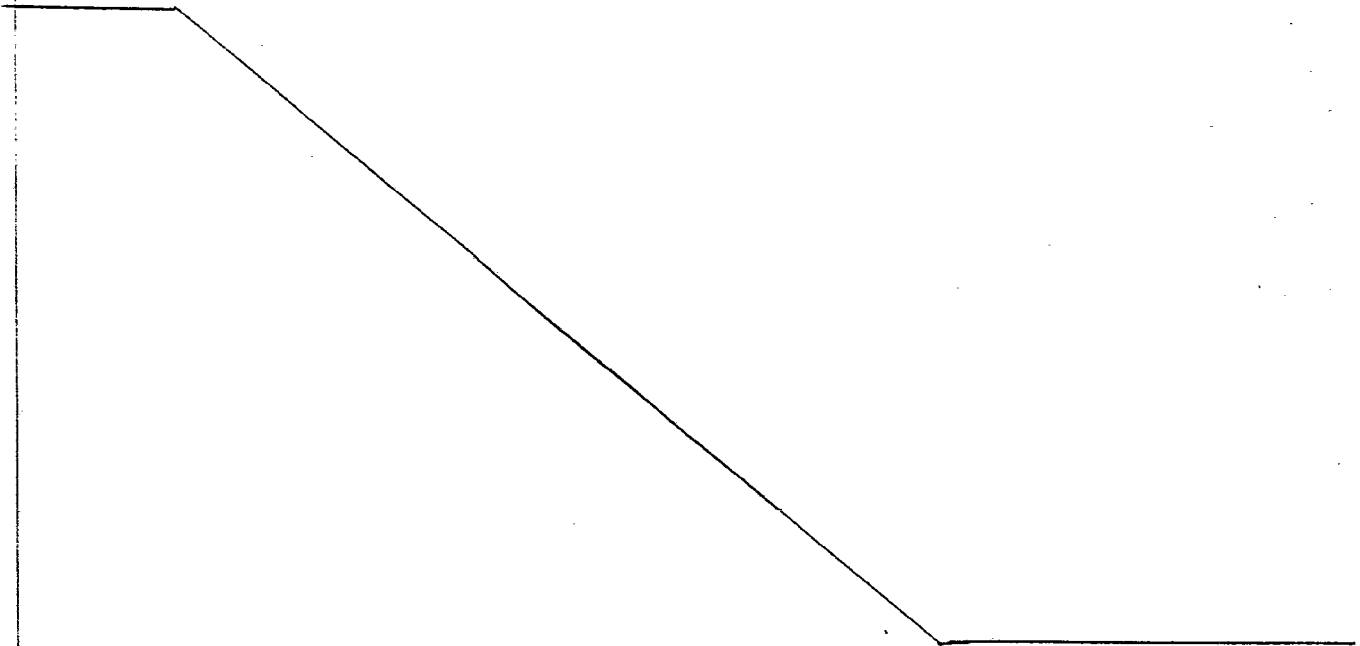
4 19257



TABLA IV

<u>Presión sobre masa fundida (kg/cm²)</u>	<u>Cámara de acondicionamiento, longitud-cm/Temp. °C/Presión, kg/cm²</u>	<u>Estirado denier/filamento</u>	<u>Propiedades tensiles hilo recto T/A (gpd %)</u>	<u>Bucle T/A (gpd %)</u>
70	20/93/2,2	2,9	5,5/34,4	1,8/13,7
52,5	20/95/2,4	2,9	5,3/33,2	2,4/17,2
52,5	20/96/2,2	3,3	4,3/32,6	1,8/13,6

ámaras



419257



1

EJEMPLO 5

Este ejemplo ilustra el uso de dimetilformamida como disolvente compatible.

5 a. Un copolímero como el empleado en el Ejemplo 3, agua y dimetilformamida en una relación ponderal de 100/24,3/10,8 se alimenta a una extruidora de husillo gemelo como en el Ejemplo 4 y se procesa a una temperatura máxima de 174°C. La masa fundida que resulta se alimenta a 1080 psig (76 kg/cm²) a una hilera de 39 orificios (las dimensiones de los orificios son 0,014" x 0,007" - 0,36 x 0,18 mm de l x d), mantenida a 176°C. Al salir de la hilera, los filamentos entran en una cámara de 18" (45 cm) de longitud donde, introduciendo aire a la temperatura ambiente, se mantiene la presión a 22 psig (1,5 kg/cm²) y la temperatura a 15 85°C. Los filamentos se sacan de la cámara a 196 yardas/minuto (179 m/min) para dar un hilo hilado de 85 dpf.

20 El hilo es estirado 8X en vapor de agua a 18 psig (1,3 kg/cm²) para dar un hilo de 12 dpf con unas propiedades del filamento único T/A/Mi de 3,7/27/67 y unas propiedades del bucle T/A/Mi de 1,7/11/54.

25 b. Se repite la preparación de la parte (a) a excepción de que la presión es de 1020 psig (71 kg/cm²) y los filamentos son hilados en una cámara mantenida como antes a 12 psig (0,84 kg/cm²) y a una temperatura de 82°C por introducción de aire y sacados de la cámara a 390 yardas/minu-

4 19257



1 to (356 m/min) para dar un hilo que comprende filamentos
de 42 deniers.

Al estirar 8X en vapor de agua a 11 psig (0,77 kg/
cm²) y hervir, esta preparación da un hilo de 7 dpf que pre
5 senta unas propiedades del filamento único T/A/Mi de
3,4/28/61 y unas propiedades del bucle T/A/Mi de 1,9/13/56.

EJEMPLO 6

Este ejemplo ilustra el uso de un disolvente que
hierve por debajo de 100°C como disolvente compatible.

10 Un polímero como el empleado en el Ejemplo 3, agua
y acetonitrilo en una relación ponderal de 100/23,5/2,5 se
mezclan y procesan en una extruidora de husillo doble a
una temperatura máxima de 175°C. La masa fundida resultante
se suministra a 900 psig (63 kg/cm²) a una hilera como la
15 empleada en el Ejemplo 5, mantenida a 169°C. Al salir de
la hilera, los filamentos entran en una cámara de 18"
(45 cm) de longitud donde se mantiene mediante la introduc-
ción de aire una presión de 30 psig (2,1 kg/cm²) y una tem-
peratura de 68°C. El hilo es sacado a 95 yardas/minuto
20 (87 m/min) y arrollado. El hilo tiene 85 deniers por fila-
mento.

El hilo se estira 8,5X en vapor de agua a 16 psig
(1,1 kg/cm²) y se hierve para dar un hilo de 14 dpf con
unas propiedades del filamento único T/A/Mi de 4,2/26/61
25 y unas propiedades del bucle T/A/Mi de 1,6/9/53.

419257



1

EJEMPLO 7

Este ejemplo ilustra el uso de un disolvente compatible en una composición extruible, sustancialmente monofásica, que contiene un polímero hidrofílico.

5

Un copolímero con una relación ponderal de 96/4 de acrilonitrilo/estirensulfonato sódico, con una viscosidad intrínseca de 1,1, agua y carbonato de etileno se mezclan en una relación ponderal de 100/34/7 y se procesan en una extruidora de husillo doble en la que la temperatura máxima es de 182°C. La masa fundida es suministrada desde la extruidora a 900 psig (63 kg/cm²) a una hilera de 39 orificios (dimensiones de los orificios: 0,014" x 0,007" - 0,36 x 0,18 mm de l x d), mantenida también a 182°C. Al salir de la hilera, los filamentos entran en una cámara de 12" (30 cm) de longitud en la que la temperatura se mantiene a 127°C por introducción de aire a la presión atmosférica. Los filamentos se sacan de la cámara y se arrollan a 125 yardas/minuto (114 m/min). El hilo hilado tiene 70 deniers por filamento.

10

15

20

El hilo es estirado 6X en vapor de agua a la presión atmosférica y se encuentra que tiene un denier por filamento de 13 y unas propiedades de filamento único T/A/Mi de 3,23/28,1/61 y unas propiedades del bucle de T/A/Mi de 1,01/4,5/51.

25

En un experimento idéntico a la preparación ante-

419257



1 rior pero en el que no se emplea disolvente en la composi-
ción configurable, los filamentos hilados son de mala cali-
dad y no pueden ser estirados.

EJEMPLO 8

5 Se emplea el aparato del Ejemplo 1 para fabricar
un filamento a partir de una mezcla hilable que comprende
100 partes de un copolímero de 96 % de acrilonitrilo y 4 %
de estirensulfonato sódico, con una viscosidad inherente de
1,25, 1,6 partes de tiocianato sódico y 29,6 partes de agua.
10 Una temperatura de 173°C en el cilindro y en la hilera re-
sulta demasiado alta y se reduce a 170°C en el cilindro y
160°C en la hilera. Se arrolla un filamento continuo de bue-
na blancura y pocas burbujas a 7 yardas/minuto (6,4 m/min)
con una presión de 800 a 1000 psig (56-70 kg/cm²) en el ci-
15 lindro. Se encuentra que el filamento está constituido por
15 % de vaina (medida como porcentaje del radio) y 85 % de
un núcleo microovoide (el filamento tiene un diámetro de
209 μ; la vaina es de 16 μ).

20 La viscosidad de una masa fundida con la composi-
ción antes descrita se mide a varios grados de cizallamien-
to en un reómetro Instron por procedimientos conocidos en
la técnica, en comparación con una composición que compren-
de 100 partes del mismo polímero y 29,9 partes de agua, am-
bas mantenidas a 180°C. Los resultados tabulados a conti-
25 nuación, cada uno de los cuales es la media de tres deter-

419257



1 minaciones, ilustran claramente la gran reducción de vis-
 cosidad en estado fundido que se obtiene como resultado de
 la incorporación de solamente 1,6 % de tiocianato sódico
 (sobre el polímero) a la mezcla de hilatura:

5

Composición	Viscosidad (poises) x 10 ⁻³ a					seg ⁻¹
	46,9	117	234	469	1170	
100/29,7/1,6 (Poli/H ₂ O/NaSCN)	2,52	1,24	0,75	0,43	0,29	
100/29,9 (Poli/H ₂ O)	3,50	1,70	1,24	1,01	0,72	

10 Las composiciones del polímero de acrilonitrilo,
 agua y NaSCN, como demuestra la espectroscopía Raman con
 Laser, se hidratan completamente a 160-180°C, mientras que
 sin la sal la hidratación completa se produce entre 200 y
 250°C. Solamente de 0,5 a 1 % de la sal es capaz de alte-
 15 rar la temperatura de hidratación. Puede utilizarse hasta
 un 5 % sin efectos adversos sobre el proceso de configura-
 ción.

e) Los productos del proceso

20 Pueden configurarse filamentos a partir de compo-
 siciones prácticamente monofásicas de polímero/agua/disol-
 vente. En los casos donde el polímero utilizado contiene
 por lo menos alrededor del 80 % en peso de unidades deriva-
 das de acrilonitrilo, los filamentos se caracterizan por
 una vaina con una graduación de densidad, cuya densidad má-
 25 xima se encuentra en la superficie del artículo configura-

4 19257



1 do o próxima a ella y prácticamente sin ningún hueco cuyo
diámetro sea superior a unas 0,05 micras; es decir, no se
advierten huecos en las micrograffas electrónicas de explo-
ración habituales. El núcleo de los filamentos contiene
5 una multiplicidad de huecos, que aparecen como de celdilla
cerrada, observados por examen microscópico. (La concen-
tración de huecos es entre unos 10^5 a $10^7/\text{mm}^2$ de sección
transversal del núcleo y su diámetro oscila entre los ape-
nas resueltos (que miden alrededor de 0,05 micras) en una
10 micrograffa electrónica de exploración y un máximo de una
micra aproximadamente). Cuando los filamentos tal como se
obtienen hilados se estiran hasta aproximadamente el 200 %
como mínimo, la piel de los filamentos desarrolla múlti-
ples estrías a lo largo del eje longitudinal del filamen-
15 to, que se cree que contribuyen a la excelente capacidad
de teñido de los filamentos y a la capacidad de los agre-
gados de estos filamentos estirados para transportar, es
decir absorber, el agua a una velocidad varias veces supe-
rior a la de los filamentos del mismo polímero de acrílo-
20 nitrilo que han sido hilados en seco o en húmedo por los
procedimientos anteriormente conocidos. Los filamentos es-
tirados también presentan una reflectividad difusa de la
luz visible o lustre.

25 Como ya se ha dicho antes, los filamentos de po-
límero de acrilonitrilo preparados por el procedimiento

419257



1 de esta invención presentan unas tenacidades de los bu-
cles mayores que los filamentos de la misma relación de
estiraje global que han sido configurados a partir de com-
posiciones hidratadas que no contienen ningún disolvente
5 compatible. En muchos casos, el producto configurado pue-
de contener el disolvente compatible o una porción de és-
te. En otros casos, principalmente con la 2-pirrolidona,
el disolvente puede haberse perdido completamente por ebu-
llición.

10 Pueden utilizarse los aditivos admitidos en la
técnica para modificar los filamentos de esta invención
siempre que no alteren las nuevas características estruc-
turales de los filamentos. Para deslustrar, el aditivo más
generalmente utilizado, el óxido de titanio, es de espe-
15 cial valor. Los aditivos conocidos en la técnica para pro-
ducir un retraso de la combustión, propiedades antiestá-
ticas y los que presentan utilidad como agentes liberado-
res de la suciedad, los colorantes como pigmentos y tin-
tes, etc., son compatibles y eficaces con las composicio-
20 nes de esta invención si son estables a la hidrólisis y a
la descomposición térmica bajo las condiciones aquí esta-
blecidas.

25 En resumen la Patente de Invención que se solici-
ta deberá recaer sobre las siguientes: _____

419257



REIVINDICACIONES

1

1. Un procedimiento para la preparación de filamentos de un polímero de acrilonitrilo con mayor tena cidad de los bucles, que consiste en:

5

(1) formar una composición sustancialmente monofásica de (a) un componente polimérico que comprende uno o más polímeros de acrilonitrilo, conteniendo cada uno de ellos por lo menos 40% en peso de unida des derivadas del acrilonitrilo,

10

(b) agua sustancialmente asociada con los grupos nitrilo del componente polimérico, encontrándose presente dicha agua en una cantidad equivalente como mínimo o bien al 45% de la requerida para hi dratar a todos los grupos nitrilo o al 80% de la requerida para hidratar a los grupos nitrilo copu lados (sobre la base de una molécula de agua por cada grupo nitrilo), cualesquiera de estas cantidades que sea la mayor, y como máximo la cantidad combinada como hidrato a la temperatura empleada más el 7% en peso de agua calculado sobre el polí mero, no pasando el agua total de la requerida para hidratar a todos los grupos nitrilo,

15

20

(2) extruir la composición prácticamente monofásica a una temperatura comprendida aproximadamente en tre unos 25°C por debajo y unos 10°C por encima

25

pey

419257



1

de la temperatura de formación del hidrato del
componente polimérico y bajo una presión por lo
menos igual a la autógena, cuyo procedimiento
está caracterizado por añadir alrededor de 0,5%
a 10%, calculado sobre el peso del componente
polimérico, de un disolvente compatible de dicho
componente polimérico, reduciendo opcionalmente
la cantidad de agua en una cantidad en peso que
puede llegar a ser igual a la del disolvente em-
pleado.

5

10

2. Un procedimiento según la Reivindicación
1, caracterizado por añadir del 3% al 7% del disolvente
compatible, calculado sobre el peso del componente poli-
mérico.

15

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
caracterizado porque el disolvente compatible es carbona-
to de etileno, 2-pirrolidona o tetrametilensulfona.

20

4. Se reivindica por último como objeto sobre
el que ha de recaer la Patente de Invención que se soli-
cita por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE FILA-
MENTOS DE UN POLIMERO DE ACRILONITRILO".

25

Ray

419257



1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en
la presente Memoria descriptiva que consta de cincuen-
ta y tres páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 2 Octubre 1.973
BERNARDO UNGRIA.

5 P.P.


10

15

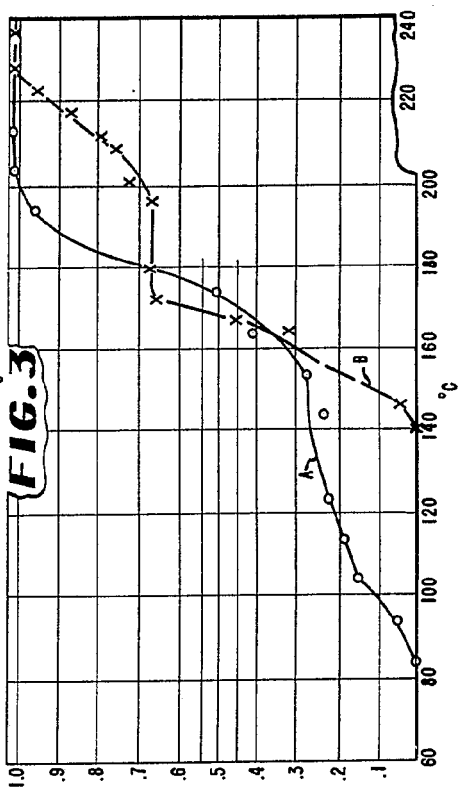
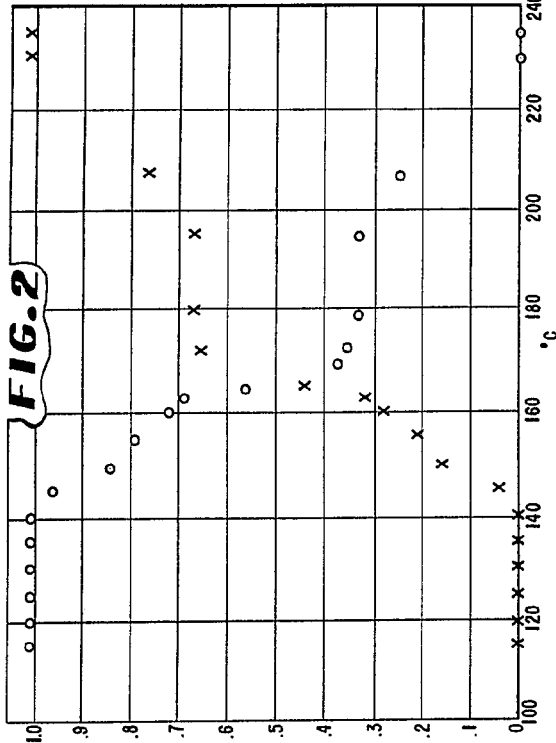
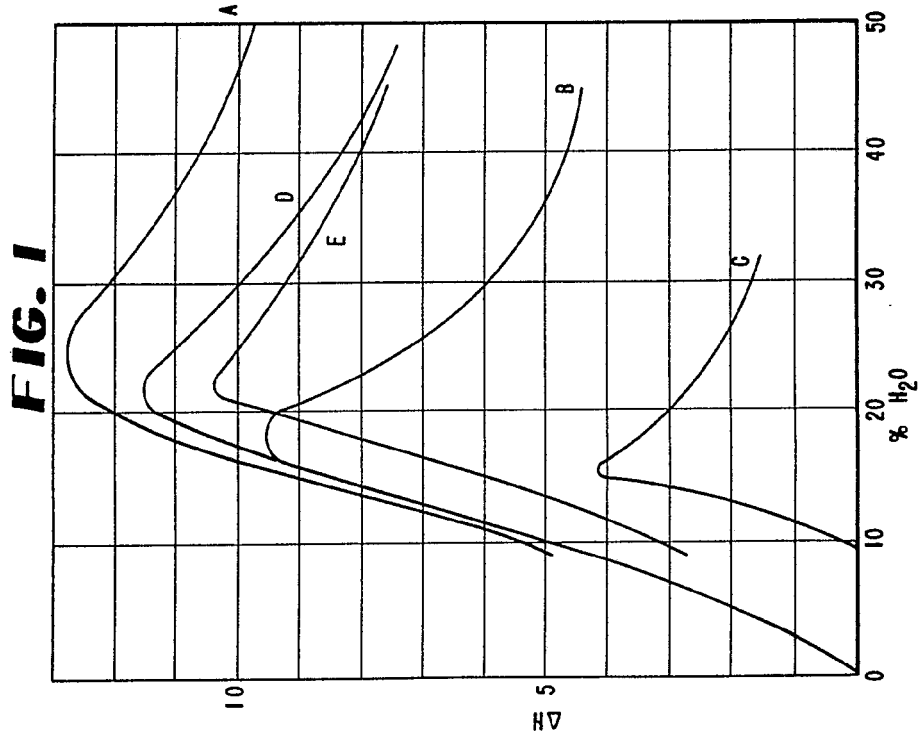
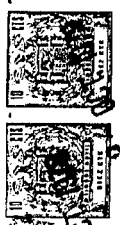
20

25

pey

419257

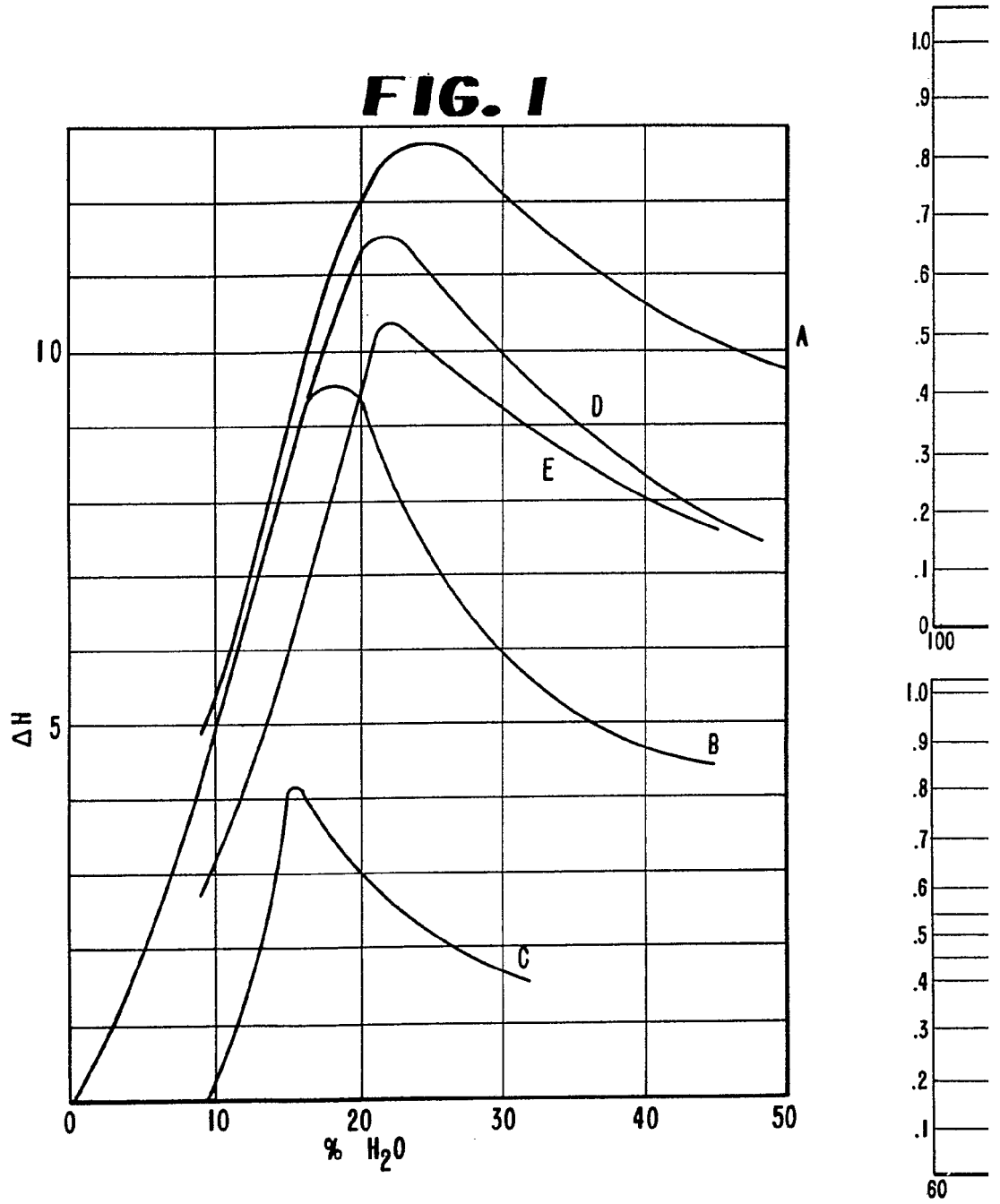
419257
2-00002



ESCALA VARIABLE
 Madrid, 2 Octubre 1.973
 BERNARDO UNGRIA.
 p.p. *[Signature]*

419257

FIG. 1

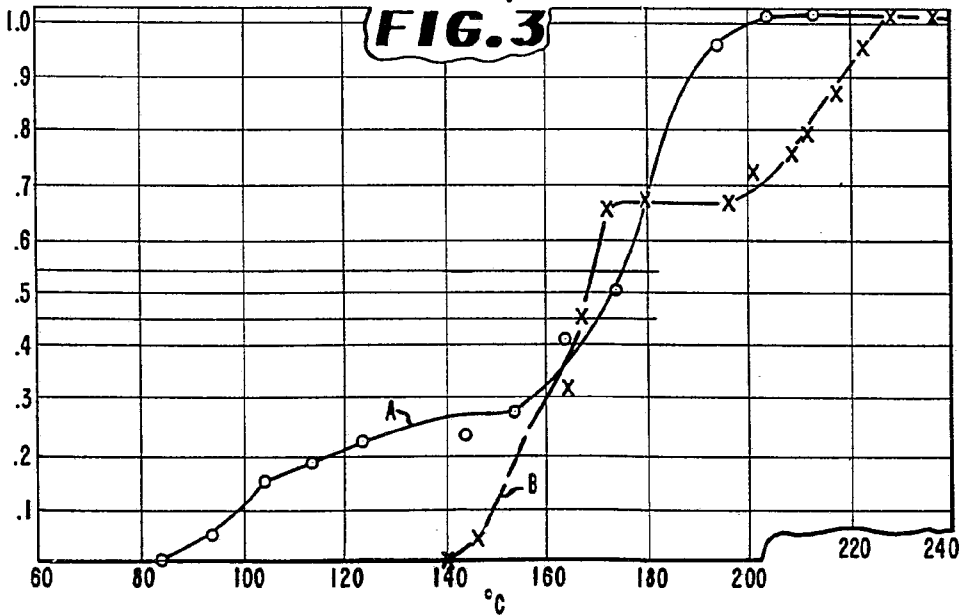
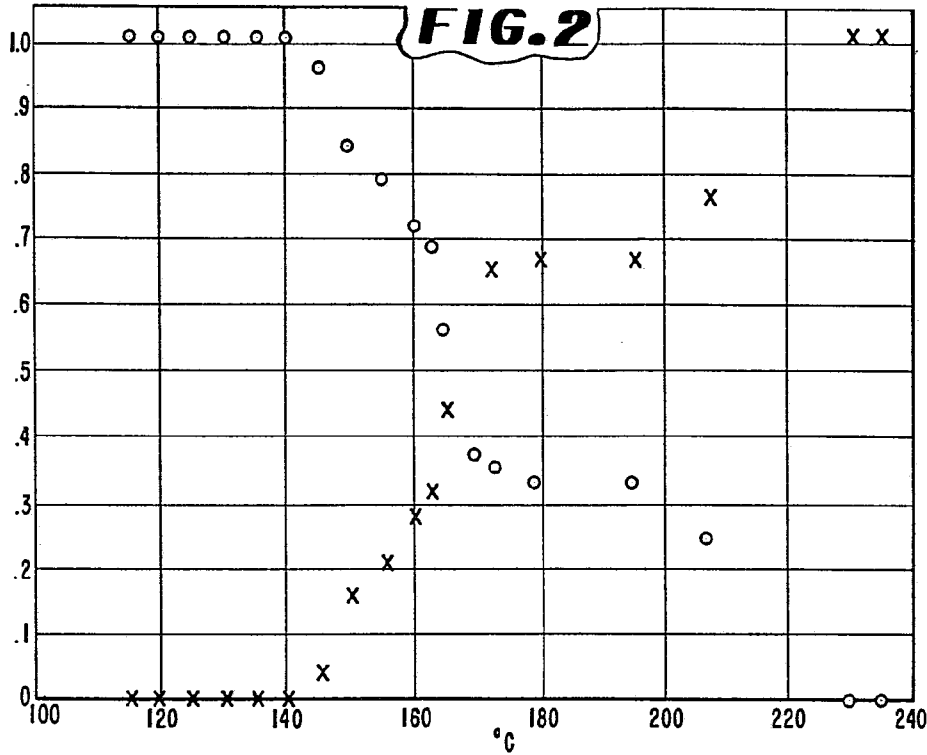


41925

2-007



2

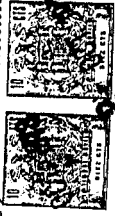


A

50

ESCALA VARIABLE
Madrid, 2 Octubre 1.973
BERNARDO UNGRIA.
P.P.

419257

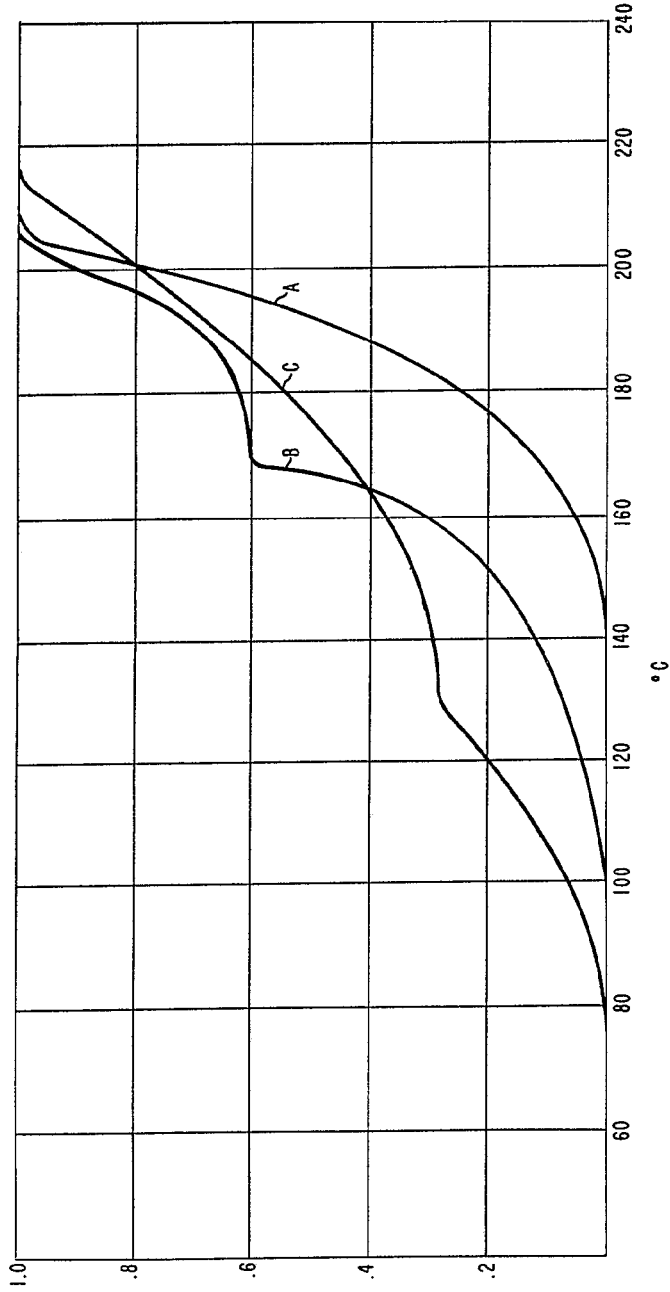


2

419257

419257

FIG. 4

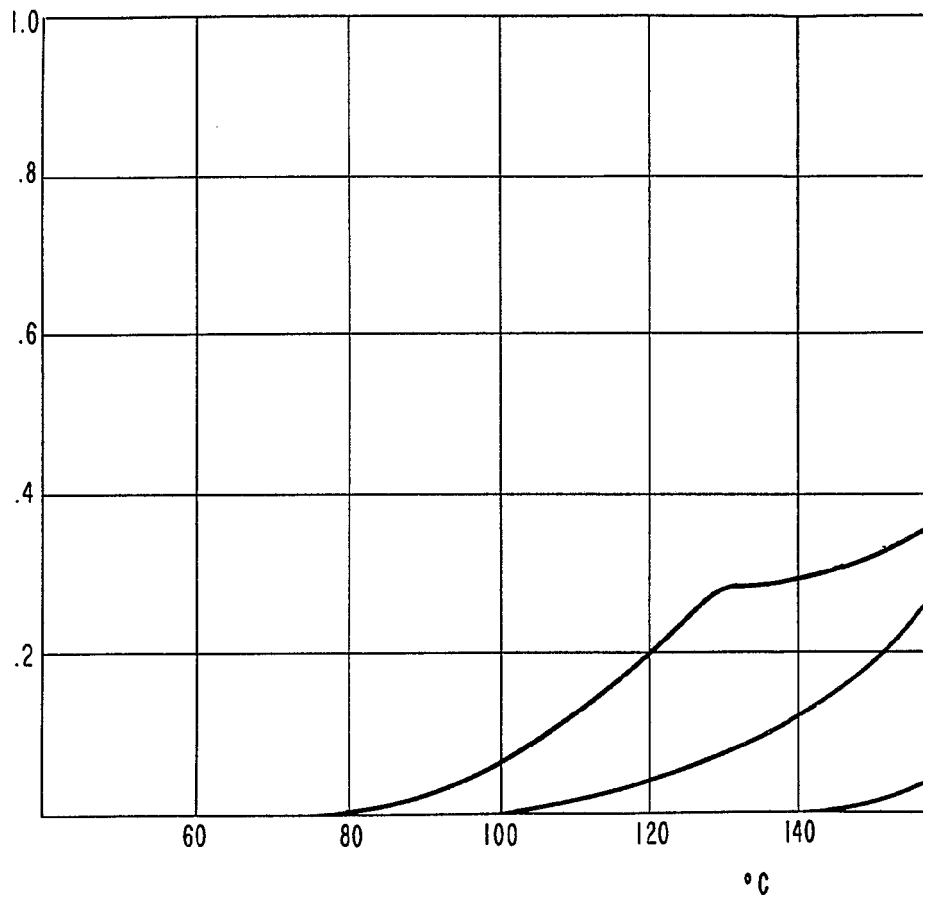


ESCALA VARIABLE
Madrid, 2 Octubre 1.973
BERNARDO UNGRIA.

P.D.
[Signature]

419257

FIG. 4

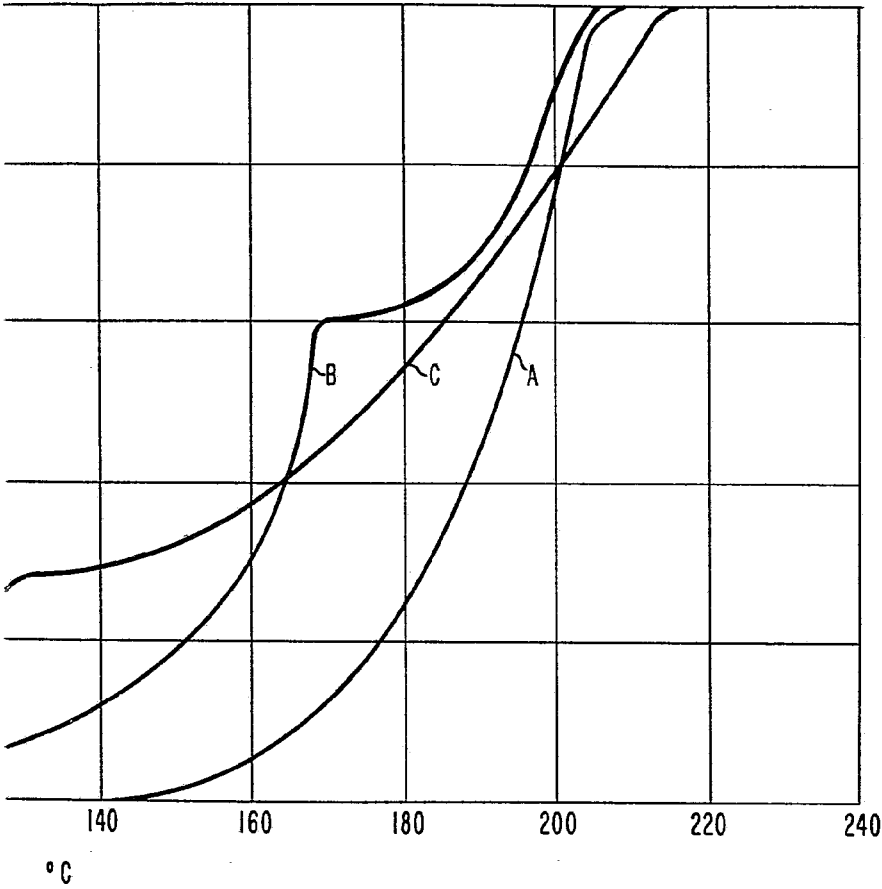


419257



419257

I G. 4



ESCALA VARIABLE
Madrid, 2 Octubre 1.973
BERNARDO UNGRIA.

P.D.