



Nº.420.987

DOGM;DOP

MEMORIA DESCRIPTIVA
correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

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

Residencia: WILMINGTON, Delaware 19898, USA

Enunciado : "UN PROCEDIMIENTO PARA TENER FILAMENTOS
DE POLIMERO DE ACRILONITRILO, HILADOS EN
SECO".

Prioridades: de las solicitudes de patentes estadouni-
denses.
Nº.310.955 del 30 de noviembre de 1972 y
Nº.407.264 del 17 de octubre de 1.973



1

RESUMEN DE LA INVENCION

Un procedimiento para teñir unos filamentos hilados en seco, prácticamente sin estirar, de un polímero de acrilonitrilo que consiste en extraer el disolvente de hilatura de los filamentos hilados en seco humedecidos de polímero de acrilonitrilo hasta una proporción inferior al 10 % del peso de los filamentos y por debajo de 80°C, teñir los filamentos extraídos en un baño de teñido a menos de 80°C poniendo inicialmente en contacto los filamentos con el tinte a una tensión próxima a cero, seguido de estirado de los filamentos desde 1,5 a 4,5 veces entre 65 y 80°C mientras todavía están en contacto con la solución de teñido.

10

CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a un procedimiento para teñir un haz de filamentos hilados en seco de un polímero de acrilonitrilo, es decir filamentos acrílicos. Más especialmente, la invención se refiere a un procedimiento para teñir estos filamentos en un procedimiento continuo durante su manufactura a partir del polímero de acrilonitrilo.

15

20

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los filamentos acrílicos han sido siempre difíciles de teñir y los métodos para teñirlos han incluido en general unas técnicas de teñido y unos tintes especiales, incluso cuando se incorporan centros copoliméricos de teñido al polímero de acrilonitrilo del que están constituidos los filamentos. Estos

25



29

1 métodos han sido normalmente la causa de que el teñido de los fi-
lamentos acrílicos se lleve a cabo en operaciones independientes
de la hilatura y estirado de las fibras.

5 Las ventajas económicas y técnicas de hilar y teñir
los filamentos acrílicos tal como salen de la hilatura en una
secuencia continua de operaciones son evidentes y se han puesto
a punto métodos de este tipo para filamentos acrílicos que son
hilados en mojado. Estos métodos están descritos, por ejemplo,
10 en las patentes estadounidenses 3.558.735 de Cresswell,
3.113.827 de Moore, 3.111.357 de Wirth y otros, 3.296.341 de
Briar y otros y 3.242.243 de Knudsen. Sin embargo, debido a las
diferencias inherentes entre los procedimientos de hilatura en
mojado y en seco, las técnicas que se han puesto a punto para
teñir los filamentos acrílicos hilados en mojado no se adaptan
15 bien al teñido de filamentos acrílicos hilados en seco. Así,
los procesos de teñido de hilatura en mojado generalmente requie-
ren la formación de un gel del filamento que, naturalmente, no
es factible en una operación de hilatura en seco continua. Por
consiguiente, se han buscado métodos para teñir los filamentos
20 acrílicos hilados en seco continuamente durante la producción
de los filamentos. Esta operación se ha denominado "teñido en
el productor" de los filamentos.

25 En la preparación de estos filamentos teñidos en el pro-
ductor, se ha creído generalmente que debe mantenerse la presen-
cia del disolvente de hilatura en los filamentos acrílicos hila-



1 dos en seco, recién hilados, con objeto de plastificar la fibra
y así favorecer la absorción de tinte. La experiencia ha demos-
trado que la absorción de tinte de los filamentos acrílicos hi-
lados en seco que han sido extraídos en agua caliente a 90-100°C
5 para separar el disolvente de hilatura es demasiado lenta para
permitir unas operaciones continuas de teñido e hilatura. Ade-
más, la experiencia ha demostrado que los filamentos acrílicos
hilados en seco extraídos a 65°C para separar el disolvente no
se tiñen bien posteriormente cuando se someten a un baño de te-
10 ñido mientras están siendo estirados.

Por consiguiente, se ha intentado teñir los filamen-
tos hilados en seco inmediatamente después de la hilatura y antes
de la extracción del disolvente. Sin embargo, este procedimiento
produce contaminación del equipo utilizado en las operaciones pos-
15 teriores, así como contaminación del disolvente de hilatura que
más tarde es recuperado y reciclado, con el tinte, los auxilia-
res del tinte y los contra-iones residuales originalmente asocia-
dos al tinte.

La búsqueda de métodos de teñido continuo de los fila-
20 mentos de polímero acrilonitrílico hilados en seco durante la pro-
ducción de los filamentos ha continuado y ahora se ha descubier-
to, sorprendentemente, que los filamentos acrílicos hilados en
seco, prácticamente no estirados, de los que no se ha separado
el disolvente de hilatura residual, pueden ser sometidos a unas
25 operaciones de extracción para separar el disolvente de hilatura



1 y teñidos en una operación continua con la hilatura y el esti-
rado, siempre que se cumplan ciertas condiciones del proceso.
Estas condiciones son el control de la temperatura durante la ex-
tracción y el teñido (no más de 80°C), el control de la cantidad
5 de líquido residual sobre los filamentos después de la extrac-
ción y el teñido y el estirado de los filamentos dentro de cier-
tos límites prescritos, siempre que prácticamente no se realice
ningún estirado cuando los filamentos se ponen en contacto por
primera vez con el tinte.

10 COMPENDIO DE LA INVENCION

Por lo tanto, esta invención es un procedimiento pa-
ra teñir filamentos prácticamente no estirados de un polímero
de acrilonitrilo hilado en seco, de los que no se ha separado
el disolvente de hilatura, que comprende las siguientes etapas:

15 (1) hacer pasar un haz de dichos filamentos a través
de un baño acuoso de extracción, a una temperatura inferior a
unos 80°C y a una velocidad de unas 10 yardas (9,1 m) por minu-
to como mínimo, hasta que el contenido de disolvente de hilatu-
ra de los filamentos es inferior a alrededor del 10 % del peso
20 de los filamentos;

(2) exprimir el haz de filamentos bajo una presión
suficientemente intensa para eliminar la mayor parte del líqui-
do del baño de extracción;

25 (3) pasar el haz de filamentos en contacto con una
mezcla líquida de teñido a una temperatura inferior a unos 80°C



1 y a una tensión próxima a cero;

(4) estirar los filamentos entre alrededor de 1,5 y 4,5 veces a una temperatura comprendida aproximadamente entre 60 y 80°C, mientras los filamentos están todavía en contacto
5 con la mezcla líquida de teñido y

(5) separar el exceso de líquido exprimiendo el haz de filamentos bajo una presión suficientemente ligera para re- tener sobre los filamentos una cantidad de líquido considerable- mente mayor que la cantidad presente antes de ponerlos en contacto
10 con la mezcla líquido de teñido, de manera que se produzca una absorción neta de mezcla líquida de teñido sobre los filamentos y que permanezcan en contacto con la mezcla líquida de teñido.

De acuerdo con esta invención, la operación de esti- rado (4) puede realizarse antes o después de la operación de
15 exprimido (5). Después de permitir que los filamentos teñidos y estirados sean fijados durante unos 2 segundos aproximadamen- te, los filamentos pueden ponerse en contacto con un medio acu- so para enjuagar el exceso de tinte.

DESCRIPCION DE LA FIGURA

20 La figura es un esquema del aparato empleado en el procedimiento de esta invención.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

Los filamentos de polímero acrilonitrílico son fila-
mentos hilados en seco, formados por hilatura de una solución
25 de polímero de acrilonitrilo en un disolvente del polímero, co-



1 mo dimetilformamida, dimetilacetamida o dimetilsulfóxido. La
solución se calienta y extruye a través de hileras en un gas
inerte caliente donde la mayor parte del disolvente de hilatura
se evapora. Los filamentos así hilados normalmente contienen
5 alrededor de 10 a 30 % del disolvente de hilatura, calculado sobre
el peso de los filamentos y habitualmente 20 % o más. Cuando
los filamentos están hilados, se recogen en cuerdas o haces,
que a continuación se humedecen; habitualmente se aplica alrededor
del 20 al 75 % de agua, calculado sobre el peso seco del haz.
10 Si se desea, puede aplicarse una cantidad de agua igual o incluso
ligeramente superior al peso seco del haz.

En el proceso de teñido de esta invención, el disolvente
de hilatura residual se separa por extracción acuosa hasta
que el contenido de disolvente es inferior al 10 % y preferible-
15 mente inferior al 4 %. Habitualmente el medio de extracción acuosa
es agua y los filamentos se sumergen en una serie de tanques
de extracción hasta que el contenido de disolvente se reduce a
menos del mínimo requerido. Durante esta operación de extracción
puede imponerse sobre los filamentos un estirado nominal de hasta
20 alrededor de 1,2 veces para absorber la flojedad de los filamentos
y mantenerlos tirantes; sin embargo, se prefiere que la orientación
de los filamentos impuesta por estirado sea mínima antes de la
operación de teñido.

Es también importante que la temperatura durante la
25 extracción, así como durante las operaciones de teñido y poste-



1 rior estirado sea inferior a 80°C , porque si la temperatura es
muy superior a 80°C , la imbibición y fijación de tinte por los
filamentos se reduce considerablemente. En general, las tempe-
raturas en todas las operaciones no deben ser muy inferiores a
5 unos 60°C porque los filamentos resultan expuestos a roturas
durante la manipulación por debajo de esa temperatura aproxi-
madamente.

Se prefiere que la secuencia de operaciones se lleve
a cabo continuamente. Es importante que los filamentos no se
10 dejen secar o prácticamente secar después de su hilatura o des-
pués de su extracción o después del estirado inmediatamente pos-
terior al teñido. Si se dejan secar, aparentemente cambia la mor-
fología del filamento hasta el punto de obstaculizar la imbibición y fijación del tinte.

15 También es importante que el contacto inicial del tinte
sobre los filamentos se realice a una tensión próxima a cero.
Esta tensión cero puede ser solamente momentánea, porque los fi-
lamientos pueden ser estirados después en el baño de tinte o bien
pueden atravesar el baño de tinte y ser estirados al aire mien-
20 tras todavía están cargados con la solución de tinte. La tempera-
tura de los filamentos durante esta operación de estirado no de-
be descender por debajo de 60°C ya que las roturas aumentan a me-
dida que los filamentos se estiran a temperaturas más bajas.

25 Finalmente, después de la operación de estirado, de-
be dejarse que los filamentos permanezcan mojados con el tinte



1 durante un corto tiempo para fijar el tinte. Es suficiente un
 tiempo de unos 2 segundos, aunque en algunos casos se prefie-
 re un tiempo de 10 segundos o más. Para asegurar la obtención
 de tonalidades medias, puede utilizarse un periodo de 10 segun-
5 dos; mientras que para las tonalidades intensas, debe utilizarse
 se un lapso de 100 segundos o más. Una vez fijado el tinte,
 cualquier exceso del mismo puede ser eliminado por enjuagado.

 Después de que los filamentos se han enjuagado con
 un medio acuoso, habitualmente agua a 90-95°C, pueden ser es-
10 tirados una vez más para mejorar sus propiedades físicas; sin
 embargo, esta segunda operación de estirado es opcional y de-
 pende de las propiedades deseadas y del grado de estirado en
 la primera operación de estirado. El enjuague puede ser un ba-
 ño o una pulverización, mediante los cuales los filamentos se
15 ponen en contacto con el medio de enjuague para separar el ex-
 ceso de solución de tinte.

 Para contribuir a una mayor comprensión de esta inven-
 ción, remitimos a la figura en la que los depósitos 1-9 en el
 aparato 10 de lavado-estirado están provistos de rodillos impul-
20 sados 11-19 situados sobre la entrada a cada tanque y el rodi-
 llo impulsado 20 en la salida del aparato, así como de los ro-
 dillos intermedios 21-29 dentro de cada tanque. Un haz 30 de
 filamentos hilados en seco de polímero de acrilonitrilo, conte-
 niendo disolvente de hilatura residual, se saca del contenedor
25 31 y se pasa a través del aparato de lavado-estirado. El haz se



1 recoge de la máquina de hilatura y no se deja secar. En la prác-
tica, si se desea, se pueden introducir los filamentos directa-
mente desde la máquina de hilatura en el aparato de lavado-esti-
5 en contracorriente de agua de lavado 32 que es admitida a tra-
vés de una entrada 33 en el tanque 2 y sacada a través de un sa-
lida 34 del tanque 1. El exceso de agua se separa con ayuda del
rodillo exprimidor 13s y cae de nuevo al tanque 2. La presión
en esta operación de exprimido debe ser suficiente para exprimir
10 los filamentos hasta que estén bastante secos (es decir, de mane-
ra que contengan menos de alrededor de 40 % de líquido, calcula-
do sobre el peso de los filamentos). El haz se pasa a través del
tanque 3 que contiene el baño de teñido 35 admitido a través de
la entrada 36. El haz de filamentos pasa por el tanque 3 y lo
15 abandona cargado de mezcla líquida de teñido. El exceso de mez-
cla de teñido se elimina mediante el rodillo exprimidor 14s a
medida que el haz abandona el tanque 3, permitiéndose que el ex-
ceso de mezcla de teñido caiga de nuevo al tanque 3. La presión
en esta operación de exprimido debe ser bastante pequeña, de ma-
20 nera que la cantidad de líquido retenida sobre los filamentos
sea considerablemente mayor que la cantidad presente antes de
su contacto con la mezcla líquida de teñido (es decir, de mane-
ra que se produzca una neta absorción de líquido de teñido). Ha-
bitualmente es apropiada una proporción del orden del 55-70 %
25 de líquido sobre los filamentos. El haz móvil, humedecido con



1 la mezcla de teñido, pasa a continuación a través de dos tanques
vacíos 4 y 5, en los que se impone un estirado de 2 X entre el
rodillo intermedio 24 y el rodillo impulsado 15. El haz de fi-
lamentos pasa a continuación a través de los cuatro tanques 6,
5 7, 8 y 9 restantes, en los que es sometido a un enjuagado acuo-
so con agua a unos 90°C. A medida que el haz de filamentos aban-
dona el aparato de lavado-estirado, puede imponerse sobre el mis-
mo un segundo estirado, si se desea, entre el rodillo intermedio
10 29 y el rodillo impulsado 20 para que el estirado total impues-
to en el aparato de lavado-estirado sea el deseado. Posterior-
mente, el haz teñido y estirado se somete a una operación de se-
cado convencional (no mostrada en la figura).

Aunque la descripción anterior se refiere a un proce-
dimiento en el que los filamentos teñidos son estirados en el
15 aire después de abandonar el tanque de teñido 3, el tanque 4
también puede estar lleno de mezcla de teñido de forma que los
filamentos sean estirados mientras todavía se encuentran en el
baño de teñido. En este caso, también debe utilizarse un rodi-
llo exprimidor en combinación con el rodillo impulsado 15 y el
20 estirado debe ser impuesto entre el rodillo intermedio 24 en el
baño de teñido y el rodillo impulsado 15.

Se observará que el número de tanques en el aparato
puede ser aumentado o disminuído y que el número de tanques
dedicado a cada operación puede ser modificado, siempre que las
25 operaciones que constituyen el procedimiento de esta invención



1 se realicen en la forma definida en el Compendio de la Inven-
ción dado anteriormente. Por ejemplo, en el aparato de 9 tan-
ques indicado en la figura, los cuatro primeros tanques pueden
5 emplearse como tanques de extracción en contracorriente con el
agua de lavado; el quinto tanque puede utilizarse para aplicar
la mezcla de teñido; el haz puede ser estirado a medida que
abandona el quinto tanque y pasado a un sexto tanque vacío de
manera que el haz permanezca humedecido con la mezcla de teñido
por lo menos durante 2 segundos antes de ser enjuagado y los tres
10 tanques finales pueden ser utilizados como tanques de enjuagado.
Pueden agregarse otros tanques adicionales, o las operaciones
del proceso pueden ser divididas, utilizando dos grupos de tan-
ques para llevar a cabo el procedimiento.

15 El haz de filamentos puede ser una cuerda de filamen-
tos de polímero de acrilonitrilo que contienen del orden de
1000 filamentos o más o un haz formado combinando varias de es-
tas cuerdas y conteniendo hasta 500.000 o 1.000.000 de filamen-
tos o incluso más. Antes de entrar en el aparato de lavado-esti-
rado, el haz de filamentos se extiende preferiblemente en una
20 lámina de filamentos.

Los polímeros de acrilonitrilo utilizados para fabri-
car los filamentos empleados en esta invención se definen como
polímeros sintéticos de cadena larga constituídos por unidades
de acrilonitrilo de fórmula $-(\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}_2)-$ en la cadena polimérica.
25



1 Como se sabe muy bien, este término incluye el homopolímero
de acrilonitrilo (es decir, el poliacrilonitrilo) y los copo-
límeros de acrilonitrilo y uno o más monómeros monoetilénica-
mente insaturados adecuados, copolimerizables con el acriloni-
5 trilo. Entre los monómeros de adición típicos que ilustran los
copolimerizables con el poliacrilonitrilo se encuentran el acri-
lato de metilo, metacrilato de metilo, acetato de vinilo, esti-
reno, metacrilamida, metacrilonitrilo, cloruro de vinilo, bro-
muro de vinilo, cloruro de vinilideno, metil-vinil-cetona y si-
10 milares, así como cualquiera de las vinilpiridinas existentes.
Los comonómeros preferidos son el acrilato de metilo, acetato
de vinilo, cloruro de vinilo, estireno y las vinilpiridinas.
También pueden emplearse comonómeros sulfónicos, v.g. los esti-
renos sulfonados, sulfonato de vinilo, sulfonato de alilo, sul-
15 fonato de metalilo y sus sales de metales alcalinos o alcalino-
térreos y similares; siendo necesario solamente que el compues-
to seleccionado entre este grupo sea copolimerizable con el
acrilonitrilo hasta el grado deseado. Los comonómeros sulfóni-
cos preferidos son los estirenos sulfonatados.

20 Los tintes útiles para teñir los filamentos de polí-
mero de acrilonitrilo deben ser solubles en un disolvente ade-
cuado de los mismos o por lo menos dispersables en el disol-
vente. Los tintes con un tamaño de partícula no superior a 100 A^o
son fácilmente embebidos en un filamento de polímero acriloni-
25 trílico. El término "mezcla líquida de teñido" se limita a esta



1 clase de mezclas. Un disolvente adecuado para muchos tintes es
una mezcla de ácido glicólico y agua. Los tintes deben selec-
cionarse entre una amplia gama de clases de colorantes. Prefe-
riblemente, el tinte seleccionado para esta aplicación es sus-
5 tantivo al substrato de polímero de acrilonitrilo de los fila-
mentos particulares que están siendo hilados y estirados. Así,
los tintes básicos son especialmente adecuados para uso con las
fibras acrílicas que contienen centros aniónicos y los tintes
ácidos son adecuados para uso con las fibras acrílicas que con-
10 tienen centros básicos. Muchos colorantes dispersos son útiles
para las fibras acrílicas que contienen centros de teñido áci-
dos o básicos, así como para los filamentos constituidos por po-
límeros de acrilonitrilo que contienen comonomeros neutros. El
término "tintes" comprende no solamente los colorantes coloreaa-
15 dos sino también los abrillantadores ópticos y otros materiales
que modifican el aspecto visual del lustre de los filamentos. La
concentración del tinte en el baño de teñido puede oscilar apro-
ximadamente entre 0,1 y 12 % en peso, según la cantidad que se
desea de tinte sobre la fibra.

20 La invención es ilustrada además mediante los siguien-
tes ejemplos; no obstante, no pretendemos que la invención que-
de limitada por los mismos. Todos los porcentajes se dan en peso
salvo indicación en contrario.

EJEMPLO 1

25 Se preparan unos filamentos de polímero de acriloni-



1 trilo mediante hilatura en seco de una solución en dimetilfor-
mamida de un terpolímero que contiene alrededor de 93,9 % de
acrilonitrilo, 6 % de acrilato de metilo y 0,1 % de estiren-
sulfonato sódico. Los filamentos, que contienen alrededor de
5 25 % de dimetilformamida, se recogen en forma de una cuerda que
contiene alrededor de 40.000 filamentos individuales que, tal
como se obtienen en la hilatura, presentan un denier de 10 apro-
ximadamente. La cuerda se introduce a una velocidad de 26 yar-
das (23,8 m) por minuto en un aparato de lavado-estirado del
10 tipo mostrado en la figura. En los dos primeros tanques, la
cuerda pasa a través de un flujo de agua en contracorriente a
65°C, extrayendo la dimetilformamida de la cuerda hilada hasta
un nivel residual del 6 % aproximadamente. El exceso de agua se
exprime con un rodillo prensador a la salida del segundo tanque,
15 bajo una presión suficiente para dejar la cuerda bastante seca
y después la cuerda pasa a través de una solución al 2,6 % del
tinte que se identifica en el Índice de Colores como Azul Básico
77, colocada en el tercer tanque. El exceso de tinte se exprime
bajo una ligera presión a la salida del tercer tanque, de ma-
20 nera que se produzca una neta absorción de líquido de teñido a
medida que los filamentos atraviesan el tercer tanque y después
la cuerda se pasa directamente a través del cuarto tanque vacío
hasta el rodillo impulsado situado a la entrada del quinto tan-
que, imponiéndose una relación de estirado de 1,5 X sobre la cuer-
25 da a medida que esta atraviesa el cuarto tanque. Cuando la cuer-



1 da atraviesa el quinto tanque vacío se impone un estirado adi-
cional sobre la misma para llegar a un estirado total de 2 X en
entre el tercer tanque y la salida del quinto tanque. El sexto
tanque también está vacío. La cuerda se enjuaga en los tres
5 últimos tanques en agua a 95°C que pasa en contracorriente res-
pecto al movimiento de la cuerda y se estira 2,2 X adicionales
(estirado total 4,4 X) antes de que abandone la máquina de la-
vado-estirado. En cuanto a la velocidad empleada, existe un in-
tervalo de 12 segundos después de haber aplicado el estirado ini-
10 cial de 1,5 X, antes de que la cuerda entre en el baño de enjua-
gado colocado en el séptimo tanque. La cuerda queda teñida uni-
formemente en un color azul cielo intenso.

Se repite el procedimiento anterior a excepción de
que la cuerda se introduce a una velocidad de 17 yardas (15,5 m)
15 por minuto. En esta operación, hay un intervalo de 18 segundos
después de haber aplicado el estirado inicial de 1,5 X, antes
de que la cuerda entre en el baño de enjuagado. La cuerda queda
teñida de un color azul cielo.

EJEMPLO 2

20 Una cuerda de filamentos de polímero de acrilonitri-
lo, preparada como en el Ejemplo 1, se introduce a una veloci-
dad de 60 yardas (54,9 m) por minuto en el aparato de lavado-es-
tirado de la figura, donde es tratada como se ha descrito en el
Ejemplo 1 a excepción de que los tanques sexto, séptimo, octavo
25 y noveno se utilizan todos como tanques de enjuagado. En estos



1 cuatro últimos tanques, la cuerda pasa a través de agua a 95°C
que proporciona un enjuagado acuoso y a medida que la cuerda
abandona el noveno tanque se impone sobre la misma un estirado
5 final de 2,2 X. En cuanto a la velocidad empleada, existe un
intervalo de 3 segundos entre la aplicación del estirado ini-
cial de 1,5 X y la entrada de la cuerda en el baño de enjuaga-
do del sexto tanque. La cuerda teñida, estirada y enjuagada se
seca después a una temperatura de 130°C durante un tiempo de ex-
10 posición de 30 minutos. Se observa que el haz obtenido está te-
ñido uniformemente de un color azul cielo.

EJEMPLO 3

Se preparan unos filamentos de polímero de acriloni-
trilo por hilatura en seco de una solución en dimetilformamida
de un terpolímero que contiene alrededor de 93,8 % de acriloni-
15 trilo, 6 % de acrilato de metilo y alrededor de 0,2 % de estiren
sulfonato sódico. Los filamentos, que contienen alrededor de
20 % de dimetilformamida, se recogen en forma de una cuerda con
un denier total de 390.000 aproximadamente, cuyos filamentos in-
dividuales, tal como se obtienen en la hilatura, presentan un
20 denier de 11 aproximadamente. La cuerda se extiende para formar
una lámina de una anchura de 3" (7,6 cm) aproximadamente y se
introduce a una velocidad de unas 40 yardas (36,6 m) por minuto
en un aparato de lavado-estirado que comprende una serie de nue-
ve tanques de depósito equipados con rodillos impulsados situa-
25 dos sobre los depósitos y rodillos intermedios dentro de los mis



1 mos para guiar la cuerda desde la entrada a la salida del aparato de lavado-estirado. En los seis primeros tanques, la cuerda pasa en contracorriente con un flujo de agua a 70-75°C mientras se aplica a los filamentos una tensión de 1,1 a 1,2 X. La cuerda que sale del sexto tanque tiene una concentración de dimetilformamida residual del 6 % aproximadamente, mientras que la concentración de la dimetilformamida en el agua de lavado en contracorriente aumenta desde el 1,5 % en el sexto tanque hasta el 12 % en el primer tanque. El séptimo tanque es saltado, siendo empleado exclusivamente para recoger el agua suspendida de la cuerda. El octavo y noveno tanques del aparato contienen una solución de una formulación de tinte rojo, a una concentración del 11 % y una temperatura de 70-75°C. La formulación de tinte rojo está constituida por las siguientes cantidades de tintes, cuyas identificaciones en el Índice de Colores son las siguientes: 72,9 % de rojo básico 15, 26,0 % de amarillo básico 29 y 1,1 % de azul básico 77. A medida que la cuerda abandona el noveno tanque, se aplica a la misma un estirado de 2,3 X, después de lo cual se deposita en un bote receptor. Se encuentra que la cuerda recogida en el bote tiene una concentración del 4 % del tinte sobre la fibra.

La cuerda teñida recogida en el bote, después de un periodo de tiempo de una hora como mínimo, se saca continuamente del bote y se pasa a un segundo aparato de lavado-estirado con la misma construcción que el primer aparato descrito en el párra-



1 fo anterior y en el segundo aparato la cuerda es continuamente
enjuagada en contracorriente con agua a 95°C. A medida que la
cuerda sale del noveno tanque del aparato de lavado-estirado,
se impone un estirado adicional de 2,0 X. Después la cuerda se
5 riza y deposita sobre una bandeja, sobre la que se seca a 130°C
durante un tiempo de exposición de 12 minutos. Se observa que
la cuerda queda teñida en un tono intenso de rojo.

EJEMPLO 4

10 Se prepara un haz de filamentos de polímero de acrilonitrilo por hilatura en seco de una solución en dimetilformamida de un terpolímero que contiene alrededor de 93,94 % de acrilonitrilo, 6 % de acrilato de metilo y 0,06 % de estirensulfonato sódico. Los filamentos, que contienen alrededor de 22 % de dimetilformamida, se recogen en forma de una cuerda conteniendo
15 alrededor de 12.000 filamentos individuales con un denier, recién hilados, de unos 12 dpf y la cuerda es humedecida con alrededor del 70 % de agua, calculada sobre su peso seco. La cuerda, recogida de las hileras sobre carretes, se mantiene en este estado humedecido, tal como resulta de la hilatura, a unos 20-28°C
20 durante 24 horas aproximadamente y después se introduce a una velocidad de 90 yardas (82,3 m) por minuto en un aparato de lavado-estirado del tipo indicado en la figura, a excepción de que dispone de 10 tanques.

25 En los siete primeros tanques, la cuerda pasa en contracorriente con agua a 75°C mientras se aplica una tensión de



1 1,2 X para estirar la cuerda a través de los tanques. La cuer-
da que sale del séptimo tanque contiene alrededor de 3 % de
dimetilformamida. A medida que abandona el tanque, el exceso
de agua es exprimido bajo una presión suficiente para dejar
5 la cuerda bastante seca. Después esta entra en los tanques 8,
9 y 10 que contienen una solución de una formulación de tinte
rojo a una concentración del 2,6 % y una temperatura de 75°C.
La formulación de tinte rojo consta de las siguientes cantida-
des de tintes con las identificaciones en el índice de colores
siguientes: 72,7 % de rojo básico 15, 25,7 % de amarillo bási-
co 29 y 1,6 % de azul básico 77. La cuerda atraviesa el primer
10 baño de teñido sin estirar nada y después se estira ligeramente,
alrededor de 1,1 X, en el segundo baño y totalmente en el últi-
mo tanque hasta un estirado total de 2,2 X en la solución de te-
15 ñido. A medida que la cuerda sale del último tanque de teñido
en el aparato, se somete a un ligero exprimido, separando el ex-
ceso de solución de tinte pero permitiendo un absorción neta con-
siderable de líquido sobre los filamentos entre la operación de
exprimido después de los tanques de extracción y la operación de
20 exprimido después de los tanques de teñido. La cuerda teñida se
recoge y enjuaga con agua a 95°C al cabo de 6 horas. El análi-
sis de la fibra indica una proporción del 1,4 % de tinte en la
fibra. El análisis del agua de enjuagado indica que se ha fija-
do más del 99 % del tinte aplicado.

25



EJEMPLO 5

1
Se preparan unos filamentos de polímero de acriloni-
trilo por hilatura en seco de una solución en dimetilformamida
de un terpolímero que contiene alrededor de 93,84 % de acril-
5 nitrilo, 6,1 % de acrilato de metilo y 0,1 % de estirensulfo-
nato sódico. Los filamentos, que contienen alrededor de 23 % de
dimetilformamida, se recogen en forma de una cinta conteniendo
unos 19.600 filamentos individuales, cuyo denier al salir de la
hilatura es de 19,2 dpf y la cinta se humedece con alrededor del
10 70 % de agua, calculado sobre su peso seco. La cinta, recogida
de las hileras en botes, se mantiene en este estado humedecido,
tal como salen de la hilatura, a unos 20^o-28^oC durante 24 horas
aproximadamente. Después se introducen, una junto a otra, cua-
tro de estas cintas de filamentos en un aparato de lavado-esti-
15 rado del tipo mostrado en la figura, con la excepción de que
dispone de diez tanques.

En los siete primeros tanques, las cintas pasan en
contracorriente a través de agua a 73^oC mientras se aplica una
tensión de 1,14 X para estirar la cinta a través de los tanques.
20 Las cintas que salen del séptimo tanque contienen alrededor de
2 % de dimetilformamida. A medida que las cintas abandonan el
séptimo tanque, reciben primero un ligero exprimido pasándolas
entre unos rodillos cubiertos de goma y después se someten a
un exprimido intenso entre rodillos de acero, reduciendo el ni-
25 vel del líquido absorbido por los filamentos móviles a un valor



1 inferior al 40 % aproximadamente. Después las cintas entran en
los tanques 8, 9 y 10 que contienen una solución de una formu-
lación de tinte azul marino a una concentración del 5,85 % y
una temperatura de 73^oC. La formulación de tinte azul marino
5 está constituida por una solución de tinte cuya identificación
en el Índice de Colores es la siguiente: rojo básico 15 (10,13 %
en peso) y verde básico 4 (23,27 % en peso) en 66,6 % en peso
de una mezcla 70/30 de ácido glicólico y agua. Las cintas atra-
viesan el primer baño de teñido sin ningún estirado y después
10 se estiran ligeramente, alrededor de 1,1 X, en el segundo baño
y totalmente en el último tanque hasta llegar a un estirado to-
tal de 2,2 X en la solución de teñido. La velocidad de las cintas
cuando salen del último tanque del aparato es de 350 yardas
(320 m) por minuto. A medida que las cintas abandonan el últi-
15 mo tanque de teñido del aparato, son sometidas a un ligero expri-
mido, reduciendo al 62 %, calculado sobre el peso del filamento,
el nivel de líquido (agua y otros líquidos evaporables) arrastra-
do por los filamentos del tanque. Las cuatro cintas teñidas se
recogen juntas en forma de cuerda.

20 Cuando sale del aparato se corta una muestra de la
cuerda de unos 5 pies (152 cm) de longitud y una muestra de 1
pie (30,5 cm) de ésta se enjuaga inmediatamente con 3000 ml de
agua a 60^oC (la muestra de fibra se introduce en el baño de en-
juagado en menos de 30 segundos después de salir del baño de
25 teñido). Se cortan otras muestras de 1 pie (30,5 cm) y se enjua-



1 gan después de haberlas dejado en reposo durante intervalos
de tiempo medidos. Se determina la cantidad de tinte en la
muestra de cuerda disolviendo los filamentos en dimetilforma-
5 fótometro y a partir de este valor se calcula el porcentaje de
tinte sobre la fibra. La cantidad de tinte en cada baño de en-
juagado se determina también mediante un espectofotómetro y a
partir de estos datos adicionales se calcula la fijación del
tinte (porcentaje de tinte no eliminado de la fibra por enjua-
10 gue, calculado sobre la cantidad total de tinte en la fibra y
en el líquido que rodea a la fibra). Los resultados están indi-
cados en la siguiente tabla para diversos periodos de tiempo
antes de enjuagar.

Se repite el experimento en dos operaciones compara-
15 tivas distintas, fuera del alcance de la invención. En una ope-
ración comparativa, los baños de extracción y los baños de tin-
te se mantienen a 87°C. En la otra operación comparativa, los
baños de extracción y los baños de tinte se mantienen a 95°C.
Los resultados de estas operaciones están también indicados en
20 la tabla.

25

--

--



1

TABLA

Influencia de la temperatura sobre la absorción de tinte

	<u>Temperatura de extracción y de los baños de tinte</u>	<u>Tiempo antes de enjuagar</u>	<u>Fijación (%)</u>	<u>Tinte sobre la fibra (%)</u>
5	73°C	<30 seg.	53,1	1,30
		15 min.	97,4	2,38
		60 min.	97,6	2,39
	87°C	<30 seg.	21,6	0,43
10		15 min.	44,7	0,89
		60 min.	75,0	1,49
	95°C	<30 seg.	9,3	0,18
		15 min.	73,9	1,43
		60 min.	86,1	1,67

15 Como demuestra la tabla, cuando el procedimiento se lleva a cabo a 73°C, la fijación de tinte es mucho mayor que cuando se lleva a cabo a 87°C o 95°C. Es necesario retener las muestras durante todo un día sin enjuagar para conseguir altos valores de la fijación de las muestras preparadas a las temperaturas más altas de extracción y fijación (los valores de la fijación con un periodo de 24 horas antes de enjuagar son de 99,1 %, 96,0 % y 97,1 % para las muestras a 73°C, 87°C y 95°C respectivamente). Incluso más importante es la posibilidad de conseguir tonos más intensos realizando el proceso de esta invención, como
20
25 demuestran los valores más altos de la cantidad de tinte en la



1 fibra. Incluso cuando las muestras preparadas a las temperatu-
ras de extracción y fijación más altas se mantienen durante to-
do un día sin enjuagar, los valores de la cantidad de tinte so-
bre la fibra son inferiores al 2 % (siendo los valores de la
5 cantidad de tinte sobre la fibra con un tiempo de 24 horas an-
tes de enjuagar de 2,43 %, 1,91 % y 1,93 % respectivamente para
las muestras a 73°C, a 87°C y 95°C).

En un experimento repetido realizado de acuerdo con los
dos primeros párrafos del Ejemplo 5, empleando unos baños de ex-
10 tracción y unos baños de teñido a 73°C, se obtienen resultados
similares a los indicados en la tabla. La fijación de tinte cuan-
do la muestra se enjuaga en menos de 30 segundos es de 61,2 %,
después de 15 minutos es de 94,9 % y después de 60 minutos es
de 98,1 %; al cabo de todo un día, la fijación de tinte es del
15 98,7 %. Las cantidades de tinte sobre la fibra son de 1,50 %
cuando se enjuaga en menos de 30 segundos, de 2,33 % al cabo
de 15 minutos, de 2,40 % al cabo de 60 minutos y de 2,43 % al
cabo de todo un día.

La anterior descripción detallada se ha dado solamen-
20 te para mayor claridad de comprensión y no debe deducirse de
la misma ninguna limitación innecesaria. La invención no se li-
mita a los detalles exactos mostrados y descritos ya que los
expertos en la técnica pueden introducir modificaciones obvias.

Habiendo descrito la invención, se considera como una
25 novedad y, por lo tanto, consideramos como de nuestra propiedad



1 lo contenido en las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento para teñir filamentos de polímero de acrilonitrilo, hilados en seco, que están prácticamente sin estirar y contienen más del 10 % de disolvente de hilatura, calculado sobre el peso de los filamentos, cuyo procedimiento se caracteriza por:

10 (1) hacer pasar un haz de dichos filamentos a través de un baño acuoso de extracción, a una temperatura inferior a unos 80°C y a una velocidad de unas 10 yardas (9,1 m) por minuto como mínimo, hasta que el contenido de disolvente de hilatura de los filamentos es inferior a alrededor del 10 % del peso de los filamentos;

15 (2) exprimir el haz de filamentos bajo una presión suficientemente intensa para eliminar la mayor parte del líquido del baño de extracción;

(3) pasar el haz de filamentos en contacto con una mezcla líquida de teñido a una temperatura inferior a unos 80°C y a una tensión próxima a cero;

20 (4) estirar los filamentos entre alrededor de 1,5 y 4,5 veces, a una temperatura comprendida aproximadamente entre 60 y 80°C, mientras los filamentos están todavía en contacto con la mezcla líquida de teñido y

25 (5) separar el exceso de líquido exprimiendo el haz de filamentos bajo una presión suficientemente ligera para retener



1 sobre los filamentos una cantidad de líquido considerablemen-
te mayor que la cantidad presente antes de ponerlos en contac-
to con la mezcla de líquido de teñido, de manera que se produz-
ca una absorción neta de mezcla líquida de teñido sobre los fi-
5 lamentos y que permanezcan en contacto con la mezcla líquida
de teñido.

2. Un procedimiento según la reivind. 1, donde la
temperatura en las operaciones (1) y (3) está comprendida en-
tre 60° y 80°C aproximadamente.

10 3. Un procedimiento según la reivind. 1, donde cual-
quier estirado de los filamentos en la operación (1) es infe-
rior a 1,2 X aproximadamente.

4. Un procedimiento según la reivind. 1, donde la mez-
cla líquida de teñido de la operación (3) es una solución acuosa
15 de un tinte básico y los filamentos son sumergidos en la
solución.

5. Un procedimiento según la reivind. 4, donde la ope-
ración de estirado (4) tiene lugar mientras los filamentos están
sumergidos en la solución acuosa de tinte básico.

20 6. Un procedimiento según la reivind. 1, donde los fi-
lamentos estirados permanecen en contacto con la mezcla líquida
de teñido durante 2 segundos como mínimo y después son enjuaga-
dos con un medio acuoso para separar el exceso de mezcla líquida
de teñido.

25 7. Un procedimiento según la reivind. 1, donde la tem-



1 peratura en las operaciones (1) y (3) está comprendida entre
60° y 80°C aproximadamente, cualquier estirado de los filamen-
tos en la operación (1) es inferior a 1,2 X aproximadamente,
la mezcla líquida de teñido de la operación (3) es una solución
5 acuosa de un tinte básico y los filamentos están sumergidos en
la solución y la operación de estirado (4) tiene lugar mientras
los filamentos están sumergidos en la solución acuosa de tinte
básico.

8. Se reivindica por último como objeto sobre el
10 que ha de recaer la patente de invención que se solicita: UN
PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR FILAMENTOS DE POLIMERO DE ACRILONITRI
LO, HILADOS EN SECO.

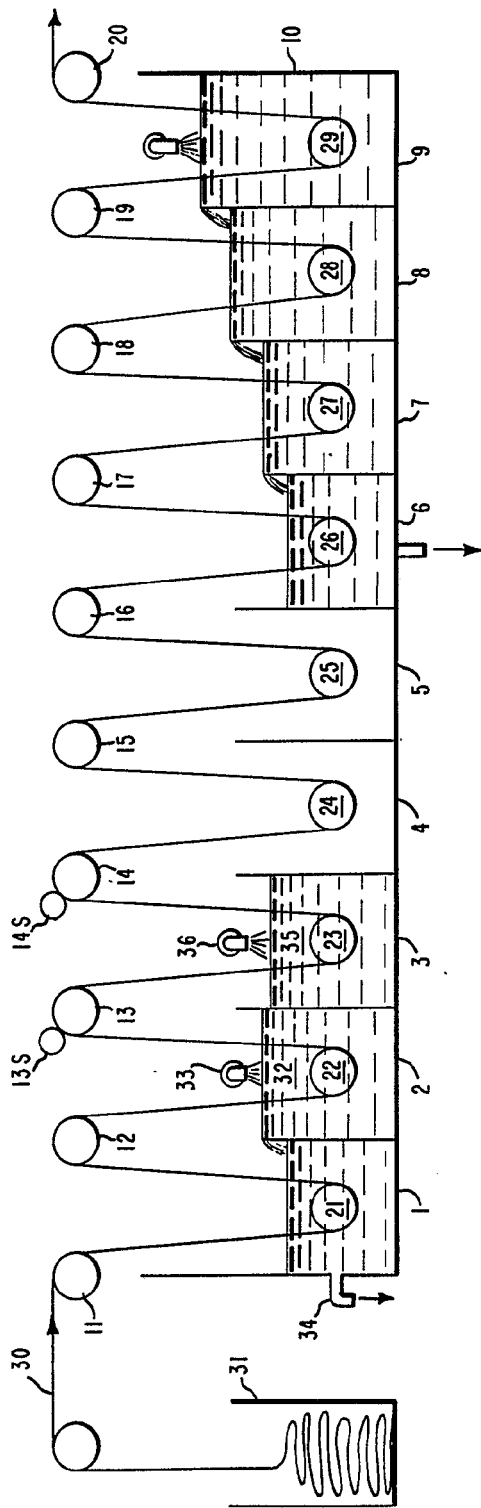
Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de veintiocho páginas
15 mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

Madrid, 29 de Noviembre de 1.973

BERNARDO UNGRIA
p.p.

20

25



ESPAÑA, MADRID, 29 de Noviembre de 1973

RECORRIDO DE

