

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
BO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

ES	NUMERO	422.545	A1
	FECHA DE PRESENTACION	23.1.1974	

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES	62 FECHA	63 PAIS
61 NUMERO SHO-48-9624	23.1.1973	Japón

64 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--------------------------------	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION  
PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR FIBRAS ACRILICAS CON PROPIEDADES ANTIES  
TATICAS DURADERAS.

71 SOLICITANTE (S)  
AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
Berdan Avenue, Township of Wayne, Estado de New Jersey, EE.UU. de A.

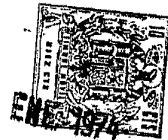
72 INVENTOR (ES)  
Kunio Tanahashi y Yukitoshi Nariai.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE  
D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET

2:

PATENTE DE INVENCION



Case No. 25.199.

Int. No. DOIF

Memoria Descriptiva

422545

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR FIBRAS ACRILICAS CON PROPIEDADES ANTIESTATICAS DURADERAS.

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

Esta invención se relaciona con un procedimiento para producir fibras acrílicas que tienen una tendencia reducida a acumular cargas estáticas. Más particularmente, la invención se relaciona con un procedimiento como el citado anteriormente, en el cual se incorpora un polímero de



tetrahidrofurano en la solución de hilatura productora de la fibra, trasladándose a la fibra formada, de forma duraderamente adherida, para proporcionar actividad anti-estática de larga duración.

5. Las fibras acrílicas se utilizan ampliamente en aplicaciones tales como vestimentas y accesorios interiores, a causa de sus propiedades altamente deseables, que incluyen: estabilidad dimensional, resistencia a la intemperie, capacidad de tejido, cualidades estéticas, capacidad voluminosa y capacidad aislante. Sin embargo, estas fibras tienen una tendencia indeseable hacia la acumulación de cargas estáticas, causando esta deficiencia sensaciones desagradables cuando se usan como ropa dichas fibras o cuando se anda sobre alfombras fabricadas a partir de las mismas.
- 10.
15. Ya es conocido que el método simple y conveniente para salvar la deficiencia de acumulación de cargas estáticas, consiste en tratar la fibra acrílica con un agente de superficie activa. Sin embargo, dicho tratamiento no es de naturaleza duradera y se pierde tras un simple lavado de la fibra tratada. Por lo tanto, empleando agentes de superficie activa no es posible obtener efectos duraderos. Recientemente, se ha sugerido un método para impartir actividad antiestática duradera, que consiste en la incorporación de un agente de superficie activa, tal como un óxido de polietileno o un derivado del mismo, en la solución de hilatura a partir de la cual se hila la fibra acrílica. Sin embargo, los agentes de superficie activa contemplados para utilizarse en este método son esencialmente solubles en agua o auto-emulsionables y, por lo tanto, se eliminan fácilmente tras un procesado en húmedo, tal como
- 20.
- 25.
30. un teñido u operación de lavado. Por consiguiente, este método



sugerido no proporciona una actividad antiestática duradera y puede interferir en el proceso de hilatura de la fibra.

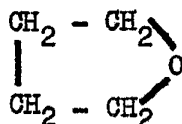
- De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para producir fibras acrílicas que tienen
5. propiedades antiestáticas duraderas, que comprenden preparar una solución de hilatura de un polímero de acrilonitrilo formador de fibras que contiene como mínimo 40 % en peso de acrilonitrilo y cualquier resto de uno o más monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables con el mismo, en un disolvente adecuado, mezclar uniformemente en dicha solución de
10. hilatura un poli(tetrahidrofurano) que tiene un peso molecular de 500 a 5000 aproximadamente en una cantidad de 1 a 15 % en peso, basado en el peso del polímero de acrilonitrilo, e hilar a continuación la mezcla resultante para formar fibras.
15. Cuando el proceso se efectúa del modo descrito, la estabilidad y capacidad de hilado de la solución de hilatura no son afectadas adversamente, no se pierde el poli(tetrahidrofurano), que prácticamente es insoluble en agua, tras un procesado en húmedo, tal como un teñido o lavado, y se obtienen
20. propiedades antiestáticas de larga duración. Además, a causa de que el agente antiestático es duradero, se evitan los problemas de contaminación que surgen de las aguas residuales que portan los agentes no duraderos eliminados en etapas tales como lavados, teñidos, acabados y similares.
25. En la realización del presente proceso, los polímeros formadores de fibras, útiles, son aquellos que contienen como mínimo 40 % en peso de acrilonitrilo y cualquier resto de uno o más monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables con el mismo. Por lo tanto, los polímeros son aquellos
30. que producen fibras clasificadas como modacrílicas y acrílicas.



Los polímeros se obtienen mediante procesos convencionales de polimerización, tales como polimerización en emulsión, suspensión o solución. Comonómeros típicos incluyen los ácidos acrílico y metacrílico y ésteres de los mismos, tales como los ésteres de metilo y etilo; acrilamida y metacrilamida y derivados N-alquil-sustituídos de las mismas; ésteres de vinilo tales como acetato de vinilo y propionato de vinilo; haluros de vinilo y vinilideno tales como cloruro de vinilo, bromuro de vinilo; ácidos sulfónicos insaturados tales como ácido vinyl-sulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico y ácido paraestirenosulfónico, así como sales de dichos ácidos; y otros monómeros copolimerizables de sobra conocidos, tales como estireno y metilacrilonitrilo.

El polímero formador de fibra adecuado se disuelve en un disolvente de polímeros, bien conocido, por ejemplo, disolventes orgánicos tales como dimetilformamida, dimetilacetamida, carbonato de etileno o  $\gamma$ -butirolactona, y disolventes inorgánicos tales como soluciones acuosas concentradas de tiocianato sódico, tiocianato cálcico, cloruro de zinc o ácido nítrico. La solución de polímero contendrá generalmente una concentración de polímero de 5 a 35 % en peso aproximadamente. Desde luego, es posible preparar dicha solución de forma directa polimerizando acrilonitrilo y cualquier comonómero en el disolvente usado para formar la solución de hilatura. Un tipo de disolvente particularmente preferido, está constituido por el tipo inorgánico que proporciona resultados ventajosos.

El poli(tetrahidrofurano) empleado en el proceso de la presente invención, se deriva de tetrahidrofurano que tiene la estructura:



Este compuesto anular se polimeriza por una abertura de anillo catiónica, para formar un polímero que tiene unidades recurrentes de la estructura:



en donde n es un entero de 7 a 10. Los grupos terminales X e Y pueden variar en función del método de polimerización. En su forma más simple, el grupo terminal Y puede ser hidrógeno y X puede ser hidroxilo, ambos procedentes de agua. Estos po-

10. límeros y su método de preparación, se describen más detalladamente en Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Interscience Publishing Co., Volúmen 13, páginas 670-691 (1970).

15. El poli(tetrahidrofurano) deberá tener un peso molecular de por lo menos 500 aproximadamente para proporcionar la insolubilidad en agua deseada, y ésto corresponde a un valor de n de 7 ó más. No existe ningún límite crítico en cuanto al límite superior de peso molecular, pero en general no se encuentran disponibles en el comercio los valores superiores a 5000 aproximadamente, o donde n es de 70 aproximadamente.

20. Cuando son disponibles, pueden utilizarse grupos terminales de residuos orgánicos distintos a los hidrolisatos de tetrahidrofurano.

25. La cantidad de poli(tetrahidrofurano) que se ha de incorporar en la solución de hilatura puede variar ampliamente en función del grado de actividad antiestática deseado y de la naturaleza del polímero formador de fibras empleado. Generalmente, es eficaz una gama de 1 a 20 % en peso aproxima-



mente, basado en el peso del polímero formador de fibras.

5. La solución de hilatura con su contenido incorporado de poli(tetrahidrofurano), se hila a fibras siguiendo los procedimientos convencionales. Es preferible emplear un proceso de hilatura en húmedo utilizando los disolventes inorgánicos para polímeros, en donde la fibra hilada se coagula, se lava con agua, se destila, se seca y se relaja termicamente de acuerdo con los procedimientos de sobra conocidos, puesto que tales procesos proporcionan una fibra de excelentes propiedades.

10. La invención se describe de forma más completa por los siguientes ejemplos, en los cuales todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se diga lo contrario.

15. La actividad antiestática se indica del siguiente modo. Una muestra de género se somete a una tensión aplicada de 1.000 voltios durante 3 minutos con una velocidad de rotación de 1.000 rpm, empleando un dispositivo de ensayo convencional. La muestra se seca primeramente a 70°C durante 1 hora y se acondiciona durante la noche, en una cámara termostática, a 20°C y una humedad relativa de 40 %, antes de la aplicación de electricidad a la misma. Las muestras se ensayan inmediatamente después de eliminar la electricidad aplicada. Se deja decaer la acumulación de carga por la aplicación de electricidad. Como es costumbre, el valor registrado es la vida media para la total decadencia de la carga. Desde luego, puede apreciarse que cuanto más corta sea la vida media de la carga eléctrica, inferior será la tendencia de la muestra a desarrollar cargas estáticas. Generalmente, los géneros que muestran una vida media de carga eléctrica inferior a 3 minutos aproximadamente cuando se ensayan en la forma descrita, se considera
- 20.
- 25.
- 30.



que tienen un nivel deseable de actividad antiestática.

EJEMPLO 1

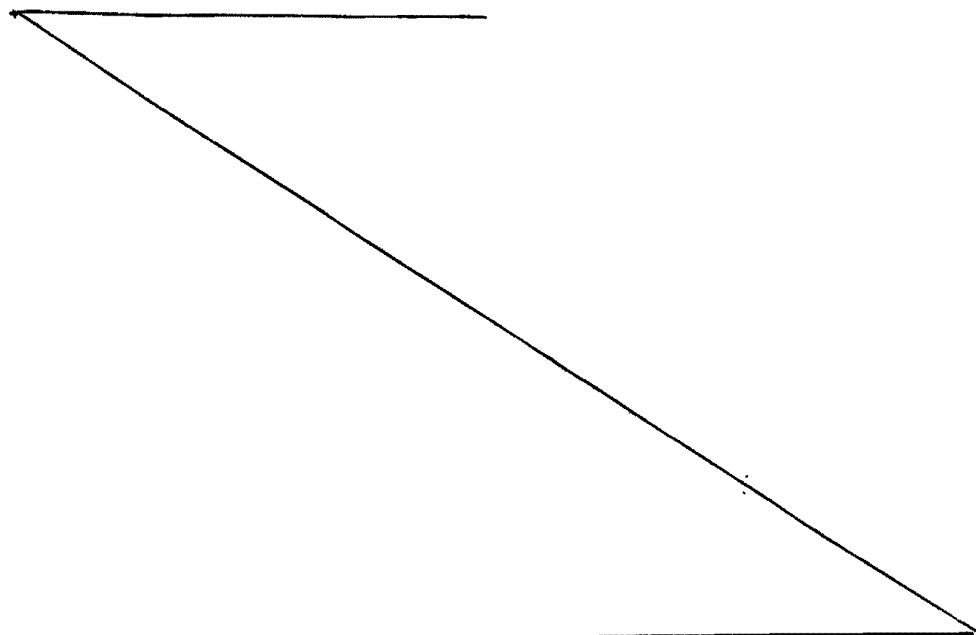
5. Se prepara una solución de hilatura disolviendo 11 partes de un copolímero consistente en 91 % de acrilonitrilo y 9 % de acrilato de metilo en 89 partes de una solución acuosa de tiocianato sódico al 45 %. A la solución del copolímero de acrilonitrilo se añade 3 %, basado en el peso de dicho copolímero, de un poli(tetrahidrofurano) de peso molecular 2004, que se dispersa uniformemente en la solución de hilatura.
10. La mezcla se hila en una solución acuosa de tiocianato sódico al 12 %, a  $-3^{\circ}\text{C}$ , a través de una hilera de 50 orificios, cada uno de ellos con un diámetro de 0,09 mm. Las fibras gelificadas se lavan con agua y se estiran entonces a  $25^{\circ}\text{C}$  en una relación de estirado de 2, tras lo cual se estiran en agua hirviendo con una relación de estirado de 5. Las fibras estiradas se secan de acuerdo a la práctica convencional para aplastar la estructura gelificada y se relajan entonces terminadamente en vapor de agua a  $125^{\circ}\text{C}$ . La fibra obtenida era de aproximadamente 6 denier.
15. Con fines comparativos, se repitió el procedimiento anterior omitiendo el poli(tetrahidrofurano) para proporcionar una fibra de control libre de agente antiestático. En otra comparación, se siguió de nuevo el procedimiento anterior añadiendo un éster de ácido graso comercial de un polietilenglicol como agente antiestático en lugar del poli(tetrahidrofurano) y la fibra designada como Ejemplo Comparativo A.
20. Las tres muestras fibrosas fueron entonces fabricadas en géneros de punto basto. Se llevó a cabo un teñido simulado sobre el género utilizando 2 gramos por litro de detergente en una proporción licor:género de 30:1. Los géneros se intro
- 25.
- 30.



dujeron en el baño a 60°C y se calentó a 100°C durante 30 minutos, manteniéndose entonces a 100°C durante 60 minutos.

5. Los géneros fueron entonces ensayados con respecto a sus propiedades antiestáticas iniciales. Estas propiedades fueron también medidas después de 5 lavados y después de la limpieza en seco. Cada lavado se efectuó con 2 gramos por litro de detergente en una proporción de licor a género de 50 a 1, a 40°C, durante 10 minutos. Los géneros fueron aclarados durante 20 minutos y secados entonces en combinación con el procedimiento de ensayo antiestático. Se utilizó un equipo de lavado de uso doméstico. La limpieza en seco se efectuó en tetracloroetileno conteniendo detergentes comerciales de limpieza en seco, a niveles convencionales, en una proporción licor:género de 20:1, a temperatura ambiente durante 10 minutos, seguido por dos aclarados con tetracloroetileno de 10 minutos cada uno.
- 10.
- 15.

Los resultados de la hilatura y del ensayo antiestático, se ofrecen en la Tabla I.





T A B L A I

	<u>PROPIEDAD</u>	<u>EJEMPLO 1</u>	<u>EJEMPLO COMP. A</u>	<u>CONTROL</u>
Operabilidad	Capacidad de hilado	Ninguna dificultad	Ciertas dificultades	Ninguna dificultad
	Burbujas generadas en el lavado de la fibra coagulada	Ninguna	Considerable	Ninguna
Propiedades antiestáticas (vida media)	Inicial	21 segundos	Superior a 3 minutos	Superior a 3 minutos
	Después de 5 lavados	54 segundos	Superior a 3 minutos	Superior a 3 minutos
	Después de la limpieza en seco	42 segundos	Superior a 3 minutos	Superior a 3 minutos

- Los datos de la Tabla I demuestran que el empleo de poli(tetrahidrofurano) según la presente invención proporciona una fibra acrílica de propiedades antiestáticas altamente deseables sin afectar adversamente sobre la operabilidad del proceso de hilatura de la fibra, siendo las propiedades antiestáticas obtenidas de duración al lavado y limpieza en seco. Contrario a esto, el empleo del agente de superficie activa de polietilenglicol como un aditivo a la solución de hilatura, interfiere con la operabilidad del proceso de hilatura de la fibra y no proporciona propiedades antiestáticas eficaces inicialmente o después del lavado o limpieza en seco.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 2

- La solución de hilatura empleada era la misma en el ejemplo 1. A esta solución se añadió 5 %, basado en el peso del polímero formador de fibras, de un poli(tetrahidrofurano) de peso molecular 860, y se preparó una mezcla uniforme. La mezcla fué entonces hilada como en el ejemplo 1 excepto que los orificios de la hilera tenían un diámetro de 0,07 mm.
- 15.



La fibra acrílica obtenida era de 3 deniers. Las fibras fueron mecánicamente rizadas, lubricadas y cortadas en una longitud corta de 57 mm.

5. Con fines comparativos, se prepararon fibras del mismo modo sustituyendo el poli(tetrahidrofurano) empleado en el ejemplo 2 por polietilenglicol de peso molecular 1.000 (Ejemplo Comparativo B) y por polipropilenglicol de peso molecular 1.000 (Ejemplo Comparativo C).

10. A partir de cada una de las muestras fibrosas, se preparó una mezcla de fibras empleando 40 % de una fibra de ensayo individual con 20 % de fibras compuestas convencionales sin tratar y 40 % de fibras acrílicas contraíbles, convencionales, sin tratar. Las mezclas de fibras fueron hiladas a hilos y se fabricaron ulteriormente a géneros de punto entrelazados. Las muestras fueron entonces evaluadas como en el ejemplo 1, resumiéndose los resultados en la Tabla II.

T A B L A    I I

<u>PROPIEDADES</u>		<u>EJEMPLO 2</u>	<u>EJEMPLO COMP. B.</u>	<u>EJEMPLO COMP. C.</u>
Operabilidad	Capacidad de hilado	buena	pobre	buena
	Burbujas generadas en el lavado de la fibra coagulada	algunas	excesivas	considerables
Propiedades antiestáticas (vida media)	Inicial	9,9 seg.	Superior a 3 minutos	Superior a 3 minutos
	Después de 3 lavados	15,2 seg.	Superior a 3 minutos	Superior a 3 minutos
	Después de 10 lavados	18,0 seg.	Superior a 3 minutos	Superior a 3 minutos



- Los datos de la Tabla II demuestran de nuevo que según la presente invención se obtienen propiedades antiestáticas duraderas sin afectar adversamente a la operabilidad del proceso de hilatura. Los datos demuestran también que otros aditivos, si bien afectan adversamente a la operabilidad del proceso de hilatura, no proporcionan propiedades antiestáticas.
- 5.

**N O T A**  
=====

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Japón con el nº SHO 48-9624, de 23 de enero de 1.973, acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR FIBRAS ACRILICAS CON PROPIEDADES ANTIESTATICAS DURAS; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.
- 20.

- 1.- Procedimiento para producir fibras acrílicas con propiedades antiestáticas duraderas, caracterizado porque comprende preparar una solución de hilatura de un polímero de acrilonitrilo formador de fibras, que contiene como mínimo 40 % en peso de acrilonitrilo y cualquier resto de uno o más monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables con el mismo, en un disolvente adecuado para dicho polímero; mezclar uniformemente en dicha solución de hilatura un poli(tetrahidrofurano) que tiene un peso molecular de 500 a 5.000 apro-
- 25.
- 30.



ximadamente, en una cantidad de 1 a 20 % en peso, aproximadamente, basado en el peso del polímero de acrilonitrilo; e hilar a continuación la mezcla resultante para formar fibras.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero formador de fibras se disuelve en un disolvente inorgánico para el polímero.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla se hila mediante un proceso de hilatura en húmedo.

10. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución de hilatura contiene de 5 a 35 % en peso de polímero formador de fibras.

15. 5.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el polímero formador de fibras se disuelve en una solución acuosa de una sal de tiocianato.

6.- Procedimiento para producir fibras acrílicas con propiedades antiestáticas duraderas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23 ENE. 1974

AMERICAN CYANAMID COMPANY.

L. GOMEZ ACEBO Y MODET

p. p. Firmado: L. Gaeta Fernández