



P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA HILATURA DE POLIMEROS ACRILICOS", a favor de la firma italiana MONTEFIBRE S.p.A., residente en MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un procedimiento mejorado para la hilatura de polímeros acrílicos.

Más concretamente, este invento se refiere a un procedimiento mejorado para la hilatura en húmedo de una solución de polímeros acrílicos en un disolvente orgánico tal como, por ejemplo, dimetil-acetamida y dimetil-formamida.

Como se sabe, la hilatura en húmedo de polímeros acrílicos consiste en extruir a través de una hilera y en un baño de coagulación apropiado una solución del polímero en uno de sus disolventes orgánicos, por ejemplo dimetil-acetamida, y luego en estirar y tratar térmicamente



los filamentos o hilos así obtenidos. En calidad de baño de coagulación se utiliza una solución constituida por agua y dimetil-acetamida en una proporción apropiada comprendida, por lo general, entre 30:70 y 60:40 en peso.

5.

Este baño tiene, por lo general, un valor pH inferior a 5, debido al ácido acético libre presente en la dimetilacetamida. Este ácido se genera por hidrólisis del disolvente (dimetilacetamida) durante la fase de recuperación, que se lleva a cabo mediante destilación.

10.

Sin embargo los filamentos que salen del baño de coagulación presentan el inconveniente de no ser muy compactos por cuanto muestran vacíos interiores y fisuras superficiales. Este fenómeno se realiza aún más por la presencia del dióxido de titanio que se adiciona, como se sabe, a la solución de hilatura en calidad de agente opacificante de las fibras. Evidentemente estos inconvenientes actúan desfavorablemente sobre las fibras obtenidas empeorando las propiedades físicas como es su brillo, el alargamiento en la rotura, la resistencia a la abrasión, etc., y reduce también su elaborabilidad sobre las máquinas textiles.

15.

20.

25.

Para reducir o eliminar la formación de dichas fisuras es conocido el aumentar la viscosidad de la solución de hilatura en el momento de la extrusión. Esto puede obtenerse ya sea aumentando la concentración de los sólidos en la solución o aumentando la viscosidad intrínseca del polímero o bien reduciendo la temperatura del baño de coagulación o de la solución de hilatura,



o mediante el empleo de disolvente, por ejemplo dimetilacetamida, con un elevado contenido de ácido libre (ácido acético).

5. El aumento de la viscosidad de la solución en el momento de la extrusión, independientemente de la forma con que se ha obtenido, compromete de modo sustancial el comportamiento reológico de la solución de hilatura durante la extrusión, con respecto a la
10. estirabilidad de los filamentos y, por consiguiente, la velocidad de recogida en la salida del baño de coagulación (véase D.R. Paul - A study of spinnability in the wet-spinning of acrylic - J. Applied Polymer Science, vol. 12, pág. 2273-2298 - 1968).

15. Así pues, el objeto de este invento consiste en proporcionar un procedimiento mejorado de hilatura en húmedo para polímeros acrílicos que permite obtener filamentos o hilos más compactos sin perjudicar el comportamiento reológico de la solución de hilatura en el momento de la extrusión.

20. Ahora se ha descubierto que este objeto se logra llevando a cabo la extrusión de la solución de hilatura de polímeros acrílicos en uno de sus disolventes orgánicos, en un baño de coagulación constituido por agua y disolvente, en cuyo baño la concentración del ácido, correspondiente al disolvente utilizado, está comprendida entre 0,03 y 3% en peso, y en donde el valor pH es
25. superior a 5 y, de preferencia, está comprendido entre 6,5 y 8.

El valor pH requerido del baño de coagulación



- se obtiene adicionándole un compuesto alcalino apropiado. Este compuesto puede ser cualquier agente alcalinizante, si bien en la práctica se prefieren aquellos que forman, con el ácido presente en el baño, una sal acuosoluble o fácilmente eliminable mediante lavado con agua. Entre
5. estos compuestos, los mejores resultados se obtienen con hidróxido amónico o hidróxido de un metal alcalino tal como sodio o potasio, o con dimetilamina. La dimetilamina es particularmente ventajosa por cuanto que el
10. acetato de dimetilaminio que se forma puede reconvertirse en dimetilacetamida en la etapa de recuperación del disolvente mediante destilación.

- En la tabla I que sigue se evidencia la influencia del valor pH del baño de coagulación sobre la compacidad de la fibra y la influencia de la concentración
15. polimérica de la solución de hilatura sobre el comportamiento reológico de dicha solución. La compacidad de la fibra se determina por el número de vacíos presentes en el interior de los filamentos independientes a la
20. salida del baño de coagulación. La reológica de la solución de hilatura se determina según la velocidad máxima con que los rodillos de extracción pueden extraer los filamentos del baño de coagulación sin producir su rotura.

25. En las pruebas que se exponen, el disolvente de hilatura es dimetilacetamida con un contenido de ácido acético libre del 0,3% en peso y el polímero es un copolímero de acrilonitrilo constituido por el 93% en peso de acrilonitrilo y el 7% de acetato de vinilo con



5. un contenido de grupos ácidos terminales, provenientes del sistema catalítico (SO_2 -persulfato de potasio), igual a 35 micro-equivalentes/g, y una viscosidad específica de 0,15 (medida en una solución al 0,1% en dimetilformamida a 25°C).

10. A la solución de hilatura se adiciona 0,5% en peso, con respecto al polímero, de dióxido de titanio en calidad de agente opacificante. El baño de coagulación está constituido por agua y dimetilacetamida en una relación 50/50, con un contenido de ácido acético del 0,15%, proveniente de la solución de hilatura, y se mantiene a una temperatura de 55°C. Los filamentos se estiran con una relación de estiraje de 6 para obtener filamentos que presentan cada uno una cuenta de 2 den.

15.

TABLA I

% en peso de polímero en la solución de hilatura	Baño de coagulación		Número de vacíos por mm de fibra	Velocidad máxima de los rodillos de extracción en m/min.
	pH	Compuesto adicionado		
20. 23	4,2	-	450	25,0
24,5	4,2	-	200	20,0
23	7,5	NH_4OH	140	26,0

25. Según puede apreciarse de los resultados expuestos en la tabla, un aumento de la concentración del polímero en la solución de hilatura comporta un aumento en la compactidad de los filamentos pero, al propio tiempo, perjudica las propiedades reológicas de la solución de hilatura.



- Por otra parte, un aumento del valor pH en el baño de coagulación permite obtener filamentos más compactos, dejando prácticamente inalteradas, o aún mejoradas, las propiedades reológicas de la solución de hilatura. Las
5. pruebas expuestas en la tabla anterior se efectuaron con una hilera de 500 orificios con un diámetro de 52 micras, y utilizando diferentes velocidades de flujo de la bomba de alimentación de la solución de hilatura en función de la concentración de la solución, con el fin
10. de mantener constante la velocidad de flujo en g/min. por orificio del polímero. Más concretamente, para las soluciones con una concentración del 23% en peso de polímero de velocidad de flujo de la bomba es de 49,47 cc/min. mientras que para la solución con una concentración de
15. 24,5 %, la velocidad de flujo es de 45,2 cc/min.

La influencia del valor de pH y el contenido de ácido del baño de coagulación sobre la compacidad de la fibra y sobre las propiedades reológicas de la solución de hilatura se evidencia claramente en las pruebas

20. que se exponen en la tabla II que sigue, en donde el polímero de partida, el disolvente, la composición y la temperatura del baño de coagulación son iguales a los utilizados en las pruebas de la Tabla I.

En las pruebas que siguen la concentración de

25. polímero en la solución de hilatura es igual al 23% en peso.

TABLA II

% en peso de ácido acético libre en la solución de hilatura	Baño coagulación			Número de vacíos por mm de fibra	Velocidad máxima de los rodillos de extracción en m/min.
	% de ácido acético	Valor pH	Compuesto adicionado		
0,03	0,015	5	-	> 700	29,0
0,03	0,015	6,5	NH ₄ OH	> 700	29,0
0,03	0,015	7,5	NH ₄ OH	> 700	29,0
0,15	0,075	4,2	-	550	28,0
0,15	0,075	6,5	NH ₄ OH	320	28,0
0,15	0,075	7,5	NH ₄ OH	220	28,0
0,3	0,15	4,2	-	450	25,0
0,3	0,15	6,5	H ₄ OH	220	26,0
0,3	0,15	7,5	NH ₄ OH	140	26,0
0,5	0,25	4,2	-	420	23,0
0,5	0,25	6,5	NH ₄ OH	90	23,0
0,5	0,25	7,5	NH ₄ OH	60	23,0





Los resultados expuestos en la Tabla II evidencian claramente la influencia ejercida por el pH y por la cantidad de ácido acético en el baño de coagulación sobre la compacidad de la fibra. Sin embargo, se apreciará que el aumento del ácido libre presente en el disolvente de hilatura influenciará negativamente las propiedades reológicas y, por tanto, la hilabilidad de la solución o la velocidad máxima de los rodillos de extracción.

- 5.
- 10.
- 15.

Además, se ha descubierto, sorprendentemente, que cuando la concentración de ácido libre en dimetil-acetamida se mantiene por debajo del 0,1% en peso y el ácido acético se alimenta directamente en el baño de coagulación para llevar su concentración a valores comprendidos entre 0,03 y 3% en peso, se obtienen mejores resultados por lo que respecta a la compacidad de los filamentos después de la coagulación, así como con respecto a la hilabilidad de la solución de hilatura.

- 20.

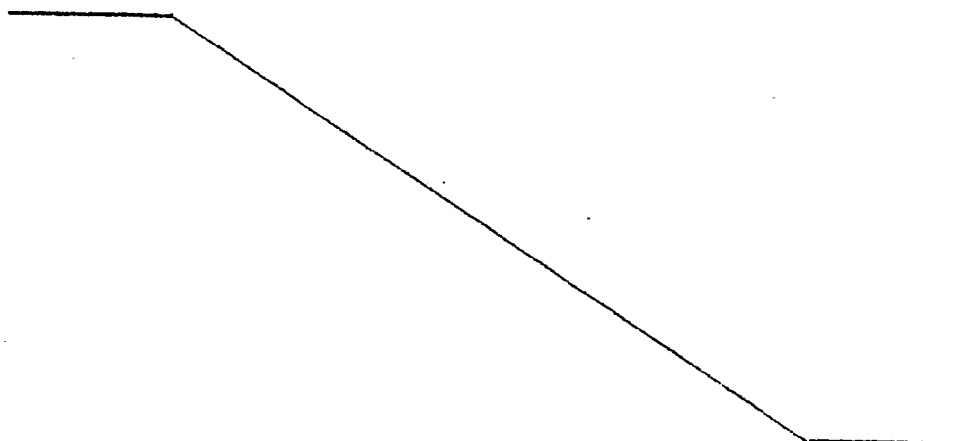
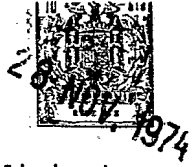




TABLA III

% en peso del ácido acético libre en la solución de hilatura	Baño de coagulación			Número de vacíos por mm de fibra	Velocidad máxima de los rodillos de extracción en m/min.
	% de ácido acético	Adición de ácido acético	pH		
0,5	0,25	ninguna	7,5	60	23
0,15	0,075	ninguna	7,5	220	28
0,03	0,015	ninguna	5	>700	29
0,03	0,075	si	7,5	210	29,5
0,03	0,15	si	7,5	145	29,5
0,03	0,25	si	7,5	50	29,5
0,03	1	si	7,5	20	29,0
0,03	1,5	si	7,5	18	28,5
0,03	0,25	si	10	45	29,5



Las condiciones de hilatura del procedimiento y el polímero utilizado son las mismas que las utilizadas en las pruebas cuyos resultados se han expuesto en la Tabla II.

5. Por el término "polímeros acrílicos", tal como se utiliza en el presente invento y en las reivindicaciones, no se entiende solo poliacrilonitrilo sino también sus copolímeros, interpolímeros y sus mezclas, particularmente aquellos que contienen, por lo menos, el 80% en peso de acrilonitrilo polimerizado o copolimerizado.

Por ejemplo, el polímero puede ser un copolímero que contenga del 80% al 98% de acrilonitrilo y del 2% al 20% de otro monómero mono-olefínico copolimerizable.

15. Los monómeros monocolefínicos copolimerizables apropiados comprenden los ácidos acrílicos, alfa-cloroacrílicos y metacrílicos; acrilatos y metacrilatos como metil-metacrilato, etil-metacrilato, butil-metacrilato, metoximetil-metacrilato, beta-cloroetil-metacrilato y los ésteres respectivos de los ácidos acrílicos y alfa-cloroacrílicos;
20. cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo, bromuro de vinilo; cloruro de vinilideno; 1-cloro-1-bromo-etileno; metacrilonitrilo; acrilamida y metacrilamida; alfa-cloro-acrilamida o sus derivados mono-alquil-substituidos; metil-vinil-cetona; ésteres vinílicos como acetato de vinilo,
25. cloroacetato de vinilo, propionato de vinilo y estearato de vinilo; ésteres metilen-malónicos; ácido itacónico y sus ésteres; vinilfurano; ésteres alquil-vinílicos; ácido vinilsulfónico; ácidos etilen-alfa-beta-dicarboxílicos o sus anhídridos o derivados tales como citraco-



nato dietílico; mesaconato dietílico; estireno, vinyl-haftaleno; ácidos sulfónicos con un enlace etilénicamente insaturado y las sales respectivas y otros monómeros mono-olefínicos copolimerizables.

5. El polímero puede ser un interpolímero obtenido mediante interpolimerización de acrilonitrilo y dos o más de cualquiera de los monómeros antes indicados, que no sea acrilonitrilo.

10. Si bien los polímeros preferidos utilizados en este invento son aquellos que contienen, por lo menos, el 80% de acrilonitrilo, conocidos por lo general como polímeros acrílicos formadores de fibra, debe hacerse constar que el invento puede aplicarse igualmente a polímeros, copolímeros, interpolímeros y sus mezclas
15. conteniendo también menos del 80% de acrilonitrilo y aún tan solo el 35% de acrilonitrilo, siempre que sean solubles en dimetilacetamida o en dimetilformamida.

Los filamentos obtenidos según el procedimiento de este invento se someten subsiguientemente a lavado
20. con agua, a estirado y luego a tratamiento técnico según procedimientos de hilatura conocidos.

Los ejemplos que siguen se ofrecen para ilustrar mejor el concepto inventivo del presente invento y para la realización práctica del mismo. En dichos ejemplos
25. todas las partes y porcentajes se expresan en peso a menos que se indique de otro modo.

EJEMPLO 1

El polímero que se utilizó en este ejemplo fue un copolímero constituido por el 93% en peso de acril-



- nitriilo y el 7% en peso de acetato de vinilo, con una viscosidad específica de 0,140 y 35 micro-equivalentes/g de grupos ácidos terminales. Este copolímero se obtuvo mediante polimerización en una suspensión acuosa y en presencia de un sistema catalítico constituido por persulfato potásico y dióxido de azufre.
- 5.

- Se disolvieron 265 g de este copolímero en 735 g de dimetilacetamida con un contenido de ácido acético libre del 0,3%, donde se había adicionado previamente 0,132 g de ácido oxálico en calidad de estabilizador y 1,3 g de dióxido de titanio en calidad de agente opacificante.
- 10.

- La solución así obtenida se alimentó mediante una bomba de engranajes, con una velocidad de flujo de 15,7 cc/min., a una hilera de 500 orificios de 75 micras de diámetro cada uno. Se coagularon los filamentos extruidos a través de la hilera en un baño de coagulación conteniendo una mezcla constituida por el 45% de dimetilacetamida (contenido en ácido acético = 0,3%) y el 55% de agua, y se mantuvo a una temperatura de 45°C (contenido del baño de coagulación en ácido acético = 0,135%).
- 15.
- 20.

El valor pH del baño de coagulación fué de 4,2.

- Luego se recogieron sobre rodillos los filamentos que salían del baño de coagulación y se estiraron con una relación de estiraje de 5,54 para obtener filamentos con un título de 2 den. Con el examen microscópico, con 15 aumentos, se midieron estadísticamente unos
- 25.

28 NOV 1974



200 vacios/mm de filamento simple en una muestra extraida en la salida del baño de coagulación y constituida por 20 filamentos.

5. Para determinar la hilabilidad de la solución de hilatura se midió la velocidad máxima de recogida antes de producirse la rotura de los filamentos en la salida del baño de coagulación. Esta velocidad resultó ser de 11 m/min.

10. Repitiendo el ejemplo, pero utilizando un baño de coagulación con un valor de pH de 7,5, obtenido mediante la adición de hidróxido amónico, permaneció invariable la velocidad máxima de recogida y los vacios presentes en los filamentos a la salida del baño de coagulación fueron estadísticamente de 80 por mm.

15. EJEMPLO 2.

20. Se repitió el ejemplo 1, pero utilizando un terpolímero constituido por el 92,5% de acrilonitrilo, el 7% de acetato de vinilo y el 0,5% de metalilsulfonato sódico, con una viscosidad específica de 0,15 y 48 micro-equivalentes de grupos ácidos terminales por 1 gramo de polímero.

25. La concentración de la solución de hilatura fue del 24,5 y la hilera tenía 500 orificios de 52 micras de diámetro cada uno. La velocidad de flujo de la bomba de engranajes fué de 16,98 cc/min. y el baño de coagulación estuvo constituido por el 55% de dimetil-acetamida y el 45% de agua. El valor pH del baño de coagulación fue de 4 y la concentración del ácido acético fue del 0,165%. Los filamentos pudieron recogerse a una



velocidad máxima de devanado de 14 metros/min. y el número de vacíos en los filamentos en la salida del baño de coagulación fue de 140 por milímetro.

5. Adicionando al baño de coagulación NaOH hasta llevar el valor pH a 8, la velocidad máxima de recogida permanece invariable, mientras que el número de vacíos desciende a 25 por mm.

10. Utilizando en la preparación de la solución de hilatura dimetilacetamida con un contenido de ácido acético libre de 0,03%, llevando el baño de coagulación al 0,3% de ácido acético y el valor pH a 8 mediante la adición de NaOH, la velocidad máxima de recogida de los filamentos que salen del baño de coagulación fue de 17 m/min. y el número de vacíos en los filamentos fue estadísticamente de 15 por mm.
- 15.

EJEMPLO 3

20. Se repitió el ejemplo 2, pero utilizando una solución de hilatura con una concentración de polímero del 23%. La velocidad de flujo de la bomba de engranajes fue del 49,47 cc/min. y los filamentos se estiraron con una relación de estiraje de 6.

25. La velocidad máxima de recogida de los filamentos a un pH 4 del baño de coagulación fue de 25,5 m/min. y el número de vacíos en los filamentos fue de 380 por mm. Con un pH = 7, obtenido con la adición de dimetilamina, permaneció invariable la velocidad máxima de recogida, mientras que el número de vacíos fue de 200 por mm.



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente

5. italiana nº 31931 A/73 del 29 Noviembre 1973.

1. Procedimiento mejorado para la hilatura de polímeros acrílicos, en cuyo procedimiento se extruye la solución del polímero en un disolvente orgánico, tal como dimetil-acetamida o dimetil-formamida, a través de una hilera, en un baño de coagulación constituido por agua y el disolvente en una proporción de 30:70 y 60:40 en peso, y los filamentos así obtenidos se lavan, se estiran y se tratan térmicamente, caracterizado porque el baño de coagulación contiene del 0,03 al 3% en peso de ácido correspondiente al disolvente utilizado y tiene un valor de pH superior a 5.
- 10.
- 15.

2. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el valor pH está comprendido entre 6,5 y 8.

20. 3. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente de hilatura es dimetil-acetamida conteniendo ácido acético libre.

4. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación, 3 caracterizado porque la dimetilacetamida tiene un contenido de ácido libre inferior al 0,1% en peso y porque se adiciona ácido acético al baño de coagulación en forma que se ajusta su concentración a valores comprendidos

25.



entre 0,03 y 3% en peso.

5. Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se obtiene un valor pH superior a 5 mediante la adición al baño de coagulación de hidróxido amónico.

10. 6.- Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 4, caracterizado porque se obtiene un valor pH superior a 5 mediante la adición al baño de coagulación de un hidróxido de un metal alcalino.

7.- Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 4, caracterizado porque se obtiene un valor pH superior a 5 mediante la adición al baño de coagulación de dimetilamina.

15. 8.- Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se utiliza un polímero acrílico conteniendo, por lo menos el 80% de acrilonitrilo polimerizado o copolimerizado.

20. 9.- Procedimiento mejorado para la hilatura de polímeros acrílicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 15 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 28 Noviembre de 1974

p.a. p. p. **JAMÉ ISERN**