

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

por "METODO MEJORADO PARA LAVAR FILAMENTOS ACRILICOS"
a favor de la firma italiana MONTEFIBRE S.p.A.,
residente en MILAN (Italia).

MEMORIA DESCRIPTIVA

EL presente invento se refiere a un método mejorado para lavar y neutralizar filamentos acrílicos.

5. Más concretamente, este invento se refiere a un método mejorado para lavar filamentos producidos mediante hilatura en húmedo de una solución de un polímero acrílico en un disolvente orgánico como dimetilacetamida.

10. Como se sabe, en la hilatura en húmedo de polímeros acrílicos, la solución polimérica, llamada también dope, se extruye a través de una hilera directamente en un baño de coagulación constituido, por lo general, por una mezcla de disolvente de hilatura y agua.



Los filamentos así obtenidos se someten, a continuación, a un lavado intensivo con agua, efectuado generalmente a contracorriente, para eliminar el disolvente que los filamentos individuales llevan consigo cuando abandonan el baño de coagulación.

Para eliminar la acidez que se halla generalmente presente en los filamentos y que se debe, en parte, a los grupos ácidos presentes en la cadena polimérica, y, en parte, al ácido libre presente en el disolvente de hilatura, constituye una técnica común adicionar al agua de lavado un agente alcalino en una cantidad tal que neutralice la acidez libre. En calidad de agente neutralizante se utiliza, por lo general bicarbonato de un metal alcalino.

Sin embargo, un compuesto de esta índole presenta, en la práctica, el inconveniente de tenerse que dosificar continuamente en relación con los grupos de ácidos libres presentes en los filamentos que dependen, a su vez, del desarrollo de la hilatura.

En efecto, se ha descubierto con la práctica que un exceso de bicarbonato con respecto al necesario para neutralizar estequiométricamente los grupos ácidos produce manchas amarillas en los filamentos, mientras que un defecto de bicarbonato produce una tinción desigual de la fibra.

Así pues, el objeto de este invento consiste en proporcionar un agente alcalinizante que pueda adicionarse al agua de lavado y que no presente los inconvenientes antes indicados.



Más concretamente, el objeto de este invento consiste en proporcionar un agente alcalinizante que, adicionado al agua de lavado, permita neutralizar la acidez presente en los filamentos, así como efectuar su lavado, formando sales fácilmente eliminables.

Se ha descubierto ahora sorprendentemente que este objeto se obtiene efectuando el lavado y la contemporánea neutralización de los filamentos con agua conteniendo ácido acético en una cantidad comprendida entre 0,0050% y 0,1%, parcialmente neutralizada con dimetilamina.

Más concretamente, la cantidad de dimetilamina que ha de adicionarse al agua de lavado debe ser tal que la relación molar: dimetilamina adicionada/ácido acético total sea superior a 0,2.

Se prefieren, en la práctica, relaciones molares comprendidas entre 0,4 y 0,8, por cuanto que éstas permiten obtener mejores resultados.

En la tabla que sigue se evidencia claramente la influencia de la dimetilamina sobre la acidez residual contenida en los filamentos lavados.

La acidez se expresa en tanto por ciento en peso de ácido acético presente en los filamentos y se determina mediante titulación con NaOH del extracto acuoso obtenido sometiendo los filamentos a ebullición en agua durante 30 minutos.



T A B L A

Ácido acético contenido en el agua de lavado en p.p.m.	Dimetilamina adicionada en p.p.m.	Relación molar dimetilamina/ácido acético	pH	Acidez en los filamentos
200	15	0.1	4.2	0.150
200	75	0.5	4.8	0.006
200	150	1.0	9.2	0.006

5.

Según se apreciará de los resultados antes

10.

indicados, operando con relaciones molares dimetilamina/ácido acético inferiores a 0,2 se obtienen filamentos insuficientemente neutralizados, lo que no ocurre cuando se opera con relaciones superiores a este límite.

Las pruebas expuestas en la tabla se llevaron

15.

a cabo operando según cuanto se describe en el ejemplo que sigue.

La cantidad de dimetilamina que ha de adicionarse al agua de lavado no es crítica y puede ser tal que la relación molar dimetilamina/ácido acético sea aún superior a 1.

20.

Sin embargo, estas relaciones no son aconsejables en la práctica por cuanto implican un desperdicio inútil de dimetilamina sin que por ello se obtengan ventajas ulteriores.

La solución acuosa antes indicada, sugerida

25.

para el lavado de los filamentos, desarrolla una efectividad muy elevada por cuanto que, aún cuando su pH es inferior a 7 y contiene ácido libre, permite obtener



una completa neutralización de los filamentos.

- Según una interpretación no limitativa, este efecto parece tener su origen en la elevada afinidad del ión de dimetilamonio originado con el polímero que forma los filamentos. En la práctica, se ha observado
5. también que la cantidad total de sales presentes en el agua utilizada para el lavado y la neutralización no es crítica siempre que se respete la relación dimetilamina/ácido acético antes indicada.
10. El hecho de poder neutralizar la fibra con una solución ácida hace que resulte superfluo el lavado ulterior con agua que se efectúa normalmente para eliminar el agente neutralizante como sucede, por el contrario, cuando se utiliza bicarbonato sódico como neutralizante.
15. Otra ventaja del empleo de dimetilamina como agente neutralizante viene dada por el hecho de que en la etapa de secado de los filamentos no se liberan vapores malolientes, como sucede, por el contrario, cuando se utiliza amoníaco u otras bases nitrogenadas.
20. Todavía otras ventajas, derivadas del empleo de la solución acuosa antes referida en el lavado y neutralización de los filamentos, se encuentran en el hecho de que en calidad de agua puede utilizarse la misma
25. agua que proviene del sistema de recuperación del disolvente de hilatura, siendo en este caso particular dimetilacetamida. Este agua contiene, en efecto, pequeñas cantidades de ácido acético proveniente de la hidrólisis de la dimetil-



acetamida en la etapa de destilación.

5. Asi pues, es suficiente dosificar en el agua de elaboración pequeñas cantidades de dimetilamina para obtener directamente una solución muy diluida con la que es posible llevar a cabo contemporáneamente el lavado y la neutralización de los filamentos.

10. En suma pues debe destacarse que el acetato de dimetilamonio que se forma en el agua de lavado puede reconvertirse en dimetilacetamida durante la recuperación del disolvente mediante destilación. De este modo se evita la polución y la descarga de subproductos de elaboración nocivos.

15. Según se ha indicado anteriormente, el presente invento se refiere al lavado y a la neutralización contemporánea de filamentos producidos mediante la hilatura en húmedo de polímeros acrílicos.

20. Por el término "polímeros acrílicos" no solo se entiende poliacrilonitrilo sino también sus copolímeros, interpolímeros y sus mezclas, particularmente aquellos que contienen, por lo menos, el 80% en peso de acrilonitrilo polimerizable o copolimerizable.

25. 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. Los monómeros mono-olefínicos copolimerizables comprenden ácidos acrílicos, alfa-cloro-acrílicos y metacrílicos; acrilatos y metacrilatos tales como metil-metacrilato, etil-metacrilato, butil-metacrilato, metoximetil-metacrilato; beta-cloroetil-metacrilato y los ésteres respec-



- tivos de ácidos acrílicos y alfa-cloroacrílicos; cloruro de vinilo; fluoruro de vinilo; bromuro de vinilo; cloruro de vinilideno; 1-cloro-1-bromoetileno; metacrilonitrilo; acrilamida y metacrilamida; alfa-cloro-acrilamida o sus
5. derivados monoalquil substituidos; metil-vinil-cetona; ésteres vinílicos como acetato de vinilo, cloroacetato de vinilo, propionato de vinilo y estearato de vinilo ésteres metilen-malónicos; ácido itacónico y sus ésteres; vinil-furano; ésteres alquil-vinílicos; ácido vinilsulfónico; ácidos etilen-alfa-beta-dicarboxílicos o sus
10. anhídridos o derivados tales como citraconato de dietilo, mesaconato de dietilo; estireno, vinil-naftaleno; ácidos sulfónicos con un enlace etilénicamente insaturado y sales respectivas, así como otros monómeros mono-olefínicos copolimerizables.
- 15.

El polímero puede ser interpolímero obtenido por la interpolimerización de acrilonitrilo y de dos o más de cualquiera de los monómeros antes indicados diferentes de acrilonitrilo.

20. Si bien los polímeros preferidos utilizados en este invento son aquellos que contienen, por lo menos, el 80% de acrilonitrilo, conocidos en general como polímeros acrílicos formadores de fibras, debe entenderse que el invento puede aplicarse, asimismo, a polímeros, copolímeros y mezclas de polímeros que contengan aún
25. menos del 80% de acrilonitrilo y aún únicamente el 35% de acrilonitrilo, siempre que sean solubles en dimetil-acetamida.

El ejemplo que sigue se ofrece con el fin de



ilustrar con mayor claridad de la idea inventiva de este invento y la forma de llevarlo a la práctica.

EJEMPLO

5. El polímero utilizado en este ejemplo fue un copolímero constituido por el 92,8% en peso de acrilonitrilo y el 7,2% en peso de acetato de vinilo, con una viscosidad específica de 0,145 y 35 micro-equivalentes/g de grupos ácidos terminales y obtenido mediante polimerización en suspensión acuosa y en presencia de un sistema catalítico constituido por persulfato potásico y dióxido de azufre.

10. Se adicionaron bajo agitación 1000 g de polímero a 3.000 g de dimetil-acetamida contenidos en un depósito. La dimetil-acetamida tenía un contenido en ácido acético del 0,4% en peso y se mantuvo a una temperatura de 5°C.

15. Se condujo la suspensión así obtenida a un cambiador de calor calentado a 80°C para disolver el polímero.

Se filtró luego y se alimentó a través de una hilera de 500 orificios y con un diámetro individual de 76 micras.

20. Se coagularon los filamentos así obtenidos en una solución que contenía una mezcla constituida por el 55% de agua y el 45% de dimetilacetamida y se mantuvo a una temperatura de 50°C.

25. Los filamentos que salían del baño de coagulación a una velocidad de 6 metros/minuto se estiraron en agua hirviente hasta 5,5 veces su longitud original. Se lavaron y se neutralizaron con una solución acuosa de NaHCO_3 (0,15% de NaHCO_3 con respecto a la fibra).

Se prosiguió la prueba durante varios días para



controlar las propiedades de la fibra y la variación de las fibras con el transcurso del tiempo.

Se extrajeron 28 muestras en tiempos diferentes y se obtuvieron los siguientes valores medios de los colores originales (IP), de la tingibilidad (K_s) y de la acidez de las fibras con las variaciones respectivas siguientes:

	I.P.	K_s	Acidez en % en peso
5. Valor medio	97,3	1,72	0,014
10. Coeficiente de variabilidad	0,55	0,075	0,015

Además las fibras presentaron manchas amarillas en la superficie.

15. Al repartir el ejemplo antes indicado y llevando a cabo el lavado y la neutralización con una solución acuosa conteniendo 200 p.p.m. de ácido acético y 75 p.p.m. de dimetilamina, con una relación molar dimetilamina/ácido acético = 0,5, se obtuvieron los resultados siguientes:

	I.P.	K_s	Acidez en % de peso
20. Valor medio	97,5	1,81	0,006
Coficiente de variabilidad	0,40	0,05	0,007

25. Las fibras presentaron un color uniforme y estuvieron totalmente exentas de manchas amarillas.

El índice de pureza (IP) se determinó a través de un Integrador espectrofotométrico de la General Electric, según el sistema C.I.E. para la representación y medición del color.



5. La tingibilidad K_y viene dada por la cantidad en tanto por ciento en peso de colorante rojo Astrazon BDL, absorbido por la fibra hasta saturación y extinción del baño, multiplicado por el factor tintóreo del colorante (0,36).

10. Esta medición se obtiene calculado el porcentaje del colorante absorbido por las tres muestras de la misma fibra después que cada una de ellas se ha sumergido durante 3 horas a 100°C en baños conteniendo cantidades en aumento de colorante y superiores a las necesarias para saturar la fibra y en donde la relación fibra/baño es igual a 1:50 en peso y extrapolando subsiguientemente a una concentración residual cero del baño los tres valores así obtenidos.

- . -

N O T A

15. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 31930 A/73 del 29 de Noviembre de 1973.

20. 1. Método mejorado para lavar filamentos acrílicos, en donde los filamentos producidos mediante hilatura en húmedo en una solución de un polímero acrílico en dimetilacetamida se coagulan, se estiran eventualmente y por último se lavan con una solución acuosa que contiene un agente alcalino, caracterizado por tratarse los
25. citados filamentos con una solución acuosa de lavado que contiene ácido acético en una cantidad comprendida entre



0,0050% y 0,1% y dimetilamina en una cantidad tal que la relación molar dimetilamina/ácido acético sea superior a 0,2.

5. 2. Método mejorado, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar dimetilamina/ácido acético está comprendida entre 0,4 y 0,8.

10. 3. Método mejorado, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque, en calidad de agua de lavado se integra en la solución el agua proveniente de recuperación de dimetilacetamida.

4. Método mejorado para lavar filamentos acrílicos.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 10 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 Noviembre 1974

JAIMÉ ISERN

P. a. p. p.

Firmado: JOSE L. MORA