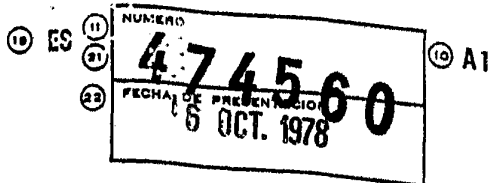




ESPAÑA



**PATENTE DE INVENCION**

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

<p>30 PRIORIDADES:</p>		
<p>31 NUMERO</p> <p>853.014</p> <p>895.576</p>	<p>32 FECHA</p> <p>17 de noviembre de 1.977</p> <p>12 de abril de 1.978</p>	<p>33 PAIS</p> <p>EE.UU. de A.</p> <p>"</p>
<p>47 FECHA DE PUBLICIDAD</p>	<p>51 CLASIFICACION INTERNACIONAL</p> <p><i>D01D, D01F</i></p>	<p>62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA</p>
<p>24 TITULO DE LA INVENCION</p> <p>Procedimiento para la producción de fibras de polímeros de acrilonitrilo.</p>		
<p>71 SOLICITANTE (S)</p> <p>AMERICAN CYANAMID COMPANY.</p>		
<p>DOMICILIO DEL SOLICITANTE</p> <p>Wayne, New Jersey, EE.UU. de A.</p>		
<p>72 INVENTOR (ES)</p> <p>William Edward Streetman, Shashikumar Harilal Daftary.</p>		
<p>73 TITULAR (ES)</p>		
<p>74 REPRESENTANTE</p> <p>GOMEZ-ACEBO.</p>		

La presente invención se relaciona con un procedimiento para producir una fibra de polímero de acrilonitrilo hilada por fusión de mejoradas características colorantes. Más particularmente, la presente invención se relaciona con un proceso para preparar una fibra que tiene una intensidad colorante mejorada y un cambio de matiz reducido debido a un procesamiento caliente-húmedo.

Además, la presente invención se relaciona con un procedimiento para hilar por fusión una fibra de polímero de acrilonitrilo de mejorada intensidad colorante y cambio de matiz reducido debido a un procesamiento caliente-húmedo. Más particularmente, la presente invención se relaciona con un procedimiento en donde el control de etapas críticas evita la formación sustancial de una estructura hueca que interfiere con las características colorantes de la fibra hilada por fusión.

La producción comercial de fibras de polímero de acrilonitrilo involucra actualmente procedimientos de hilado en húme-

do o hilado en seco. En ambos procedimientos, el polímero de acrilonitrilo se disuelve en un solvente apropiado, se extruye a través de hilandera en un medio coagulante para eliminar el solvente del polímero, y se somete a un procedimiento adicional tal como sea necesario para proveer una fibra de propiedades deseable. La fibra comercialmente deseable es aquella que tiene una gama total de colorabilidad en todos los matices de color y tiene propiedades textiles atractivas. Sin embargo, el requerimiento para un solvente de polímero es una característica indeseable de estos procedimientos dado que requiere provisiones para la recuperación del solvente para evitar contaminación ambiental que complica el procesamiento. El procedimiento preferido para preparar fibra de acrilonitrilo sería aquel de hilado por fusión pero debido a que el polímero de acrilonitrilo se descompone o se deteriora a temperaturas debajo de su punto de fusión, los procedimientos convencionales de hilado por fusión apropiado para otros tipos de polímeros no pueden ser usados.

Desarrollos recientes en el arte, como se describen en la Patente Estadounidense N° 3.896.204, concedida en 22 de Julio de 1975 a A. Goodman y M.A. Suwyn y la Patente Estadounidense N° 3.984.601 concedida el 5 de Octubre de 1976 a R.H. Blickenstaff, por ejemplo, indican que cuando un polímero de acrilonitrilo y agua en proporciones apropiadas se calientan a temperaturas por encima del punto de ebullición de agua y bajo

una presión suficiente para mantener el agua en estado líquido, se obtiene una masa de fusión de una sola fase homogénea a una temperatura debajo del punto de deterioro o descomposición del polímero de acrilonitrilo. El arte también enseña que esta masa de fusión de polímero de acrilonitrilo y agua puede hilarse por fusión para formar una fibra y evitar los problemas de recuperación del solvente asociados con el hilado en húmedo o hilado en seco. La fibra de polímero de acrilonitrilo obtenida por estos procedimientos modificados de hilado por fusión se caracteriza por tener una estructura de recubrimiento-núcleo, un gradiente de densidad a través del revestimiento, una estructura hueca significativa, y un lustre proveniente de luz internamente reflejada.

La presencia de una estructura hueca significativa dentro de una fibra de polímero de acrilonitrilo es responsable de dos serias deficiencias de la fibra de polímero de acrilonitrilo hilada por fusión que afecta adversamente su valor conveniente. La estructura hueca, debido a que resulta en una fibra que no es transparente, reduce severamente la intensidad colorante, que será descripta en detalle más adelante, y no solamente aumenta los requerimientos colorantes para un matiz de color particular pero también hace que matices fuertes, tales como negros y azules marinos, sean imprácticos de lograr. También, la estructura hueca debido a que es inestable a un procesamiento caliente-húmedo provoca severos cambios de matices.

(también definidos más adelante) en la fibra coloreada cuando se somete a procesamiento caliente-húmedo, que acentúa adicionalmente los problemas colorantes de dicha fibra de polímero de acrilonitrilo hilada por fusión.

5           Las deficiencias colorantes descritas precedentemente p ueden apreciarse mejor comparando las características colorante de dicha fibra de polímero de acrilonitrilo hilada por fusión con aquellas de una fibra de polímero de acrilonitrilo convencionalmente hilada en húmedo hecha del mismo polímero.

10       Para comparación, un peso determinado de ambas fibras es coloreado en procesos de coloración diferentes bajo idénticas condiciones con la misma cantidad del mismo colorante para lograr un recogimiento de 100% de colorante para ambas muestras de fibra. Arbitrariamente, la profundidad de matiz, o intensidad de colorante, producida en la fibra hilada en húmedo es asignar un valor de 100 y la profundidad de matiz producida en la fibra hilada por fusión es medida con relación a este valor. Los resultados de estos procedimientos de coloración demuestran que la intensidad de colorante entre las fibras corrientes de polímero de acrilonitrilo hilada por fusión es solamente aproximadamente 35- 40 con relación a la fibra hilada en húmedo. Estos valores también por debajo de aquellos valores considerados necesarios para una aceptabilidad comercial.

15           Las fibras coloreadas obtenidas en la comparación descrita precedentemente luego de colorear son secadas y sin ai-

25

re a temperatura ambiente (25°C.). Una porción de cada fibra coloreada así secada se seca adicionalmente en un horno a 149° C. durante 20 minutos. Las reflectancias de las muestras secadas en aire y secadas en horno son medidas y los cambios de matices son determinados. Los resultados demuestran que las fibras corrientes de polímeros de acrilonitrilo hiladas por fusión exhiben cambios de matices de 25-30 o más mientras que las fibras convencionales de polímero de acrilonitrilo hiladas en húmedo demuestran cambios de matices de 0-3. Los cambios de matices exhibidos por las fibras corrientes de polímero de acrilonitrilo hiladas por fusión son demasiadas grandes para una aceptabilidad comercial.

Existe por lo tanto la necesidad de una fibra de polímero de acrilonitrilo hilada por fusión que tenga mejorada intensidad colorante y cambios de matices reducidos. La provisión de una fibra tal constituiría un adelanto significativo en el arte y aumentaría el valor conveniente de dicha fibra.

También existe la necesidad de un procedimiento para hilar por fusión una fibra de polímero de acrilonitrilo que evite las deficiencias de los procedimientos corrientes y proporcione una fibra de polímero de acrilonitrilo libre substancialmente hueca que tenga mejorada intensidad colorante y cambios de matices reducidos debido a un procesamiento caliente-húmedo. Una provisión tal satisficaría una necesidad largamente sentida y constituiría un adelanto significativo en el arte.

De acuerdo con la presente invención se provee una fibra de polímero de acrilonitrilo hilada por fusión que tiene una intensidad colorante de por lo menos aproximadamente 60 y un cambio de matiz debido a un procesamiento caliente-húmedo de menos de aproximadamente 15.

5

De acuerdo con la presente invención también se provee un procedimiento para preparar una fibra de polímero de acrilonitrilo que tiene una intensidad colorante de por lo menos 60 y un cambio de matiz de menos de aproximadamente 15 cuando se somete a un procesamiento caliente-húmedo, comprendiendo el procedimiento extruir una masa de fusión de una sola fase homogénea compuesta de agua y polímero de acrilonitrilo que contiene porciones hidrófilas a través de una hilandera, estando la cantidad de agua en dicha fusión en la mitad inferior de la gama requerida para proveer una masa de fusión de una sola fase bajo las condiciones de extrusión y siendo la cantidad de las porciones hidrófilas contenidas en dicho polímero suficiente para controlar el régimen de liberación de agua desde el producto extruído naciente en combinación con un procesamiento y evitar la formación substancial de una fase de agua separada en el mismo; hacer pasar dicho producto extruído naciente directamente a una zona de solidificación presurizada por vapor mantenida bajo condiciones de saturación y presión para proveer un producto extruído naciente solidificado y para evitar la formación substancial de una fase de agua separada en

10

15

20

25

el producto extruído solidificado mientras que se elimina agua de dicho producto extruído; liberar el producto extruído solidificado de dicha zona de solidificación presurizada por vapor para atmósfera para proveer un producto extruído solidificado que contiene agua residual en una sola fase de agua-polímero y secar el producto extruído resultante bajo condiciones de temperatura y humedad para eliminar agua del mismo mientras que se evita la formación substancial de una fase de agua separada en el mismo.

10 La fibra del polímero de acrilonitrilo hilada por fusión de la presente invención tiene mejorada intensidad colorante y cambio de matiz debido a un procesamiento caliente-húmedo correlación a la fibra del arte anterior de polímero de acrilonitrilo hilada por fusión que típicamente tiene valores de intensidad colorante de 35-40 y cambio de matiz debido a un procesamiento caliente-húmedo de 25-30 o más. En casos preferidos, el polímero de acrilonitrilo hilado por fusión de la presente invención tiene un valor de intensidad colorante de por lo menos aproximadamente 75 y un cambio de matiz debido a un procesamiento caliente-húmedo de aproximadamente 10 ó menos.

20 El procedimiento de la presente invención proveen un polímero de acrilonitrilo hilado por fusión substancialmente libre de vacío que tiene una intensidad colorante de menos de aproximadamente 60, preferiblemente por lo menos aproximadamente 25 75 ó más, y un cambio de matiz debido a procesamiento caliente-

húmedo de menos de aproximadamente 10 ó menos. El procedimiento proporcionado por la presente invención lleva a una fibra de polímero de acrilonitrilo hilada por fusión comercialmente aceptable y permite de este modo que los beneficios de hilado por fusión sean aplicados a la misma de una manera práctica. Sorprendentemente, el procedimiento de la presente invención al proveer una fibra de polímero acrilonitrilo que es comercialmente aceptable anula aquellas diversas características de fibra que distinguen las fibras corrientes de polímero de acrilonitrilo hilada por fusión con relación a las fibras convencionales de polímero de acrilonitrilo hilada en húmedo o hiladas en seco.

Por "intensidad colorante", según se emplea este término aquí y en las cláusulas adjuntas, quiere significarse el valor de color relativo obtenido coloreando la fibra de acrilonitrilo hilada por fusión con una cantidad determinada de un colorante seleccionado en comparación con el valor del color obtenido coloreando una fibra de polímero de acrilonitrilo hilada por fusión del mismo polímero con la misma cantidad del mismo colorante, siendo la coloración de la fibra de polímero de acrilonitrilo hilada por fusión arbitrariamente asignada un valor relativo de 100. Las diferencias en la intensidad entre las fibras de polímero de acrilonitrilo hiladas por fusión e hiladas en húmedo son atribuibles a diferencias en sus transparencias y las diferencias en la transparencia a su vez son a-

tribuíbles a diferencias en la estructura hueca de las fibras, estando la fibra del polímero de acrilonitrilo hilada en húmedo esencialmente libre de estructura hueca.

5 Por "cambio de matiz debido a procesamiento caliente-húmedo", según está expresión se utiliza aquí y en las crásgas adjuntas, quiere significarse el grado hasta el cual el valor de color de la fibra de polímero de acrilonitrilo hilada por fusión coloreada varía como resultado de su sometimiento a una operación de proceso caliente-húmedo con relación a una fibra coloreada secada en aire. El cambio de matiz debido al  
10 proceso caliente-húmedo es atribuible a cambio de una estructura hueca, que es inestable a procesamiento caliente-húmedo.

Si bien la estructura hueca en una fibra de polímero de acrilonitrilo hilada por fusión afecta áversamente la intensidad colorante y el cambio de matiz debido a procesamiento ca-  
15 leinte- húmedo, la relación entre la estructura hueca y estas propiedades colorantes no es una de una simple proporción arimética inversa. En cambio, parece ser que solamente un nivel menor de estructura hueca en volumen puede producir una  
20 pérdida mayor en intensidad colorante o un cambio de matiz mayor debido a procesamiento caliente-húmedo. En algunos casos, es posible mejorar la intensidad colorante sin proporcionar el valor bajo deseado de cambio de matiz debido a procesamiento  
25 caliente-húmedo. El resultado particular deseado con la presente invención es aquel de mejorada intensidad colorante y

cambio de matiz reducido debido a procesamiento caliente-húmedo de manera de proveer una fibra de polímero de acrilonitrilo hilada por fusión de aceptable valor conveniente.

La fibra de polímero de acrilonitrilo hilada por fusión de la presente invención tiene una estructura filamentaria o filiforme típica de fibras naturales y sintéticas. Es una fibra sintética hilada por fusión en donde el material formador de la estructura es una composición de polímero de acrilonitrilo, denominado de otro modo una estructura de matriz de polímero. En la presente fibra, la estructura de matriz de polímero es substancialmente homogénea. Por la expresión "estructura de matriz de polímero homogéneo" quiere significarse que la estructura de la fibra es substancialmente igual en todos sus puntos. Esto significa que la fibra está substancialmente libre de vacío, esta substancialmente de cualquier estructura de revestimiento-núcleo y no posee ningún gradiente de intensidad significativa a través de su sección transversal. Como resulta do, la fibra es esencialmente transparente y posee estabilidad a procesamiento caliente-húmedo. Por "esencialmente transparente" quiere significarse que la fibra provee una intensidad colorante de por lo menos aproximadamente 60, y preferiblemente por lo menos aproximadamente 70. Por "estabilidad a procesamiento caliente-húmedo" quiere significarse que la fibra coloreada exhibe un cambio de matiz de menos de aproximadamente 15, preferiblemente menos de aproximadamente 10, cuando se somete

a una etapa de procesamiento caliente-húmedo. Dado que la fibra es esencialmente transparente, es inherentemente lustrosa y no depende de reflexión interna como fuente de luz.

5 Al llevar a cabo el procedimiento de la presente invención, hay cuatro características ópticas que deben ser satisfechas si se desea lograr la fibra deseada. La eliminación de una de estas características llevará a una estructura hueca significativa, una intensidad colorante reducida, un cambio de matiz aumentado debido a procesamiento caliente-húmedo y por  
10 lo tanto anulara el objeto de la presente invención.

Una primera característica crítica del procedimiento de la presente invención es la necesidad de emplear como el polímero de acrilonitrilo formador de fibra uno que contiene una cantidad apropiada de porciones moleculares hidrófilas. El uso de polímeros de acrilonitrilo deprovisto de porciones moleculares hidrófilas no proporcionara una estructura de fibra libre de vacío cuando seguida por fusión como una masa de fusión  
15 con agua aún sí se satisfacen otras características del procesamiento.

20 La segunda característica crítica de la presente invención es la necesidad de utilizar una cantidad de agua en una masa de fusión de una sola fase que está una mitad inferior de la gama que proporcionara dicha fusión bajo las condiciones de la extrusión contemplada. El uso de muy poco agua fracasará naturalmente en proveer una masa de fusión de una sola fase mien-  
25

tras que el uso de demasiado agua resultará en una estructura hueca significativa en la fibra aún si se satisfacen otras características del procesamiento.

Una tercera característica crítica es la de pasar el  
5 producto extruído naciente directamente a una zona de solidificación presurizada por vapor mantenida bajo condiciones apropiadas de saturación y presión. El pasaje del producto extruído naciente directamente a zona de solidificación mantenida bajo otras condiciones resultará en una liberación no controlada de agua a partir del mismo que provocará la formación de espuma del producto extruído y llevará la formación de una fase de agua separada en el mismo, que con procesamiento subsiguiente llevará a una estructura hueca significativa. La omisión de proveer el pasaje del producto extruído naciente directamente  
10 a la zona de solidificación presurizada por vapor resulta en una estructura hueca significativa en la fibra aún si satisfacen otras características de procesamiento.

Una cuarta característica crítica es la de secar el producto extruído solidificado liberado de la zona de solidificación bajo las condiciones apropiadas de temperatura y humedad para eliminar del mismo agua residual. Aún si todas las tres características críticas anteriormente enumeradas han sido satisfechas, la omisión de satisfacer esta cuarta característica crítica aún conduciría a una estructura hueca en la fibra resultante.  
25

En la descripción adicional de procedimiento de la presente invención que sigue, se utilizan ciertas expresiones que requieren definición y estas definiciones se proporcionan ahora.

5           Por la expresión "polímeros de acrilonitrilo" quiere significar un polímero que contiene por lo menos 50 por ciento en peso de unidades de acrilonitrilo y cualquier resto de una o más unidades de monómero polímero con las cuales acrilonitrilo es polimerizable, siempre que se satisfaga el requerimiento de porciones moleculares hidrófilas.

10

          Por la expresión "porciones moleculares hidrófilas" quiere significarse aquellas porciones de polímero de acrilonitrilo que son fácilmente hidratadas a condiciones normales de temperatura y presión. Tales porciones moleculares son capaces de adherir agua bajo condiciones de temperatura y presión a las cuales los nitrilos no adhiere agua o pierden agua adherida a condiciones superior de temperatura y presión. Porciones hidrófilas típicas incluyen, por ejemplo, grupos de ácidos sulfónicos, segmentos de alcohol polivinílicos, grupos de ácidos carboxílicos, grupos de amidas, grupos hidroxílicos, grupos de imidazolina, y similares.

15

20

          Por la expresión "Substancialmente libre de vació" y expresiones similares quiere significarse que el producto extruído o fibra está substancialmente libre de una estructura hueca en la misma parte permitir que se obtenga por lo menos el va-

25

lor mínimo de la intensidad colorante y que se obtenga un valor de cambio de tamiz debido a procesamiento caliente-húmedo debajo de 10.

5 Por la expresión "masa de fusión de una sola fase homogénea" quiere significarse una composición de forma líquida en donde los componentes de la misma están distribuidos uniformemente en la misma para proveer un sistema unitario en donde ingredientes individuales están indistinguiblemente fundidos entre sí. Tales composiciones de polímeros de acrilonitrilo y  
10 agua son conocidos en el arte.

El contenido de porciones moleculares hidrófilas contenido en los polímeros de acrilonitrilo útiles en el procedimiento de la presente invención variará ampliamente dependiendo de la naturaleza de las porciones moleculares hidrófilas em-  
15 pleadas, el contenido de acrilonitrilo en el polímero, la presencia o ausencia de más de un tipo de porción molecular hidrófila, el peso molecular del polímero, la naturaleza del polímero de acrilonitrilo y similares. En virtud de la amplia variedad de polímeros de acrilonitrilo útiles como polímeros forma-  
20 dores de fibra, no es posible especificar una gama significativa de contenido de porciones moleculares hidrófilas que sería aplicable para todos los polímeros de acrilonitrilo contemplado. Sin embargo, un contenido útil puede fácilmente determinarse siguiendo los principios indicados aquí.

25 El contenido de las porciones moleculares hidrófilas en

el polímero de acrilonitrilo útil pueden originarse de numerosas maneras. Un primer procedimiento para introducir tales porciones moleculares en el polímero de acrilonitrilo es copolimerizar acrilonitrilo con cantidades apropiadas de un comonomero hidrófilo, tal como acrilamida, ácido acrílico, ácido 5 acrilamidometilpropano sulfónico, hidroxipropilacrilato y alcohol alílico. Otro procedimiento es polimerizar el contenido de monómero que debe proveer el polímero de acrilonitrilo en presencia de un sistema iniciador redox que introduce grupos 10 terminales hidrófilos en los extremos de las cadenas de los polímeros, tal como grupos de ácidos sulfónicos. Aún otro método es polimerizar el contenido de monómero en presencia de un polímero hidrófilo preformado, tal como alcohol polivinílico, ácido poliacrílico, polivinilpirolidona, polietileno 15 glicol, poliacrilamida, y polipropileno glicol. Aún otro procedimiento es hidrolizar una proporción apropiada de las unidades de acrilonitrilo para proveer porciones moleculares hidrófilas tales como grupos de ácidos carboxílicos y/o de amida. Además, una porción de las unidades de acrilonitrilo 20 de un polímero de acrilonitrilo preformado puede modificarse mediante reacción apropiada para formar unidades hidrófilas, tal como por ejemplo, la reacción con etilendiamina para proveer grupos de imidazolina. Estos y otros métodos conocidos por aquellos expertos en el arte pueden utilizarse solo en 25 combinación para proveer o aumentar el contenido de porciones

moleculares hidrófilas en el polímero de acrilonitrilo.

El contenido de porciones moleculares hidrófilas necesario en un polímero de acrilonitrilo determinado es aquella cantidad que controla el régimen de liberación de agua a partir del producto extruído naciente para evitar la formación de vacío debido a una liberación rápida de vapor de agua desde el mismo o formación de una fase de agua separada en el mismo a medida que solidifica el producto extruído naciente en la zona de solidificación presurizada por vapor. La cantidad de dichas porciones moleculares hidrófilas presentes en el polímero de acrilonitrilo debe ser suficiente para controlar la liberación del agua del producto extruído naciente como se ha indicado en combinación con las condiciones de procesamiento pero no debe ser tan grande como para afectar adversamente las propiedades formadoras de fibra del polímero de acrilonitrilo. Se cree que las porciones moleculares hidrófilas son capaces de adherir y liberar, es decir transportar agua desde adentro de la estructura de fibra a regímenes controlables. Cuando la composición de polímero de acrilonitrilo y agua se encuentra a temperatura y presión de fusión, el agua se adhiere a grupos de nitrilos como así también a porciones moleculares hidrófilas. A medida que la temperatura y la presión son reducidas cuando el producto extruído naciente está en la zona de solidificación presurizada por vapor, el agua es liberada desde los grupos de nitrilos y transportadas por las porciones mole-

culares hidrófilas fuera de la estructura extruída, evitando la formación de estructura hueca debido a la rápida liberación de agua de agua desde la composición extruída y la formación de una fase de agua separada dentro de la estructura extruída.

5 Este transporte de agua desde adentro de la estructura extruída hacia fuera de la misma continúa mientras el producto extruído permanece en la zona de solidificación presurizada por vapor hasta que el contenido de agua es temporariamente estabilizado sin formación de una estructura hueca significativa

10 o una fase de agua separada dentro del producto extruído. El producto extruído así solidificado y parcialmente secado luego puede emerger con seguridad en la atmósfera y procesarse adicionalmente, incluyendo la eliminación de agua residual desde el mismo.

15 El polímero de acrilonitrilo contendrá por lo menos 50 por ciento en peso de acrilonitrilo y suficientes porciones hidrófilas según se ha indicado. El resto de la composición puede comprender uno o más de los siguientes monómeros:

MONOMEROS HIDROFUGOS

20 Metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de metoximetilo, acrilato de beta-cloroetilo, y los correspondientes ésteres de ácido metacrílico y ácidos cloroacrílico, cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo, bromuro de vinilo, cloruro de vinilideno, bromuro de vinilideno,

25 cloruro de alilo, 1-cloro-1-bromoetileno; metacrilonitrilo; metil

vinil cetona; vinil formiato, acetato de vinilo, propianato de vinilo, estearato de vinilo, benzoato de vinilo; N-vinil ftalamida, N-vinilsuccionimida; ésteres metilen malónico; ésteres itaconicos; N-vinil carbazol; vinil furano; alquil vinil ésteres; citraconato de dietilo, dietilmesaconato; estireno, dibromoestireno; vinil naftaleno; 2-metil-1-vinilimidazol, 4-metil-1-vinilimidazol, 5-metil-1-vinilimidazol; y similares.

#### MONOMEROS HIDROFILOS

Acido acrilico, ácido metacrilico, ácido alfacloroacrilico, ácido itaconico, ácido vinil sulfónico, ácido estireno sulfónico, ácido metalil sulfónico, p-metoxi-alil benceno sulfónico, ácidoacrilamidometilpropano sulfónico, ácido etileno- $\alpha$ - $\beta$ -dicarboxilico y sus sales, acrilamida, metacrilamida, dimetilacrilamida, isopropilacrilamida; alcohol alilico; 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina; 2-metil-5-vinilpiridina; vinilpirrolidona; vinilpiperidona; 1,2-dihidroxi-propilmetacrilato, hidroxietil metacrilato; metosulfato de 1-trimetilamonio-2-hidroxipropil metacrilato; y similares.

Habiendo seleccionado un polímero de acrilonitrilo apropiado que contiene porciones moleculares hidrófilas, como se ha indicado, luego es necesario proveer una masa de fusión de una sola fase homogénea utilizando aproximadamente la mínima cantidad de agua necesaria para obtener dicha fusión bajo la condición de extrusión contemplada. Un procedimiento apropiado para determinada composición apropiada de la masa de

fusión es construir un diagrama de fase a partir de las diversas composiciones de polímeros y agua como una función de temperatura bajo presión suficiente para mantener agua en estado líquido. Dicho diagrama proporcionara un punto de fusión mínimo para la masa de fusión, una temperatura debajo de la cual el polímero no se fundirá sin importar la cantidad de agua presente. Bajo este mínimo punto de fusión de la masa de fusión solo habrá una cantidad precisa de agua que proporcionara una masa de fusión de una sola fase, proporcionando cantidades inferiores de agua un sistema de dos fases que contiene una masa de fusión como una fase y una segunda fase de polímero no fundido y proporcionando cantidades superiores de agua un sistema de dos fases que contiene una masa de fusión como una fase y una segunda fase de agua. A medida que la temperatura aumenta por encima del punto de fusión mínimo de la masa de fusión, la cantidad de agua que proporcionará una masa de fusión de una sola fase construira una gama de valores, aumentando la gama con valores de temperatura en aumento. La gama de cantidades útiles de agua constituirá un valor mínimo debajo del cual no se podrá obtener una masa de fusión de una sola fase y un valor máximo por encima del cual no se obtendrá una masa de fusión de una sola fase.

Para ilustrar la composición de una masa de fusión de una sola fase con temperatura en aumento, la siguiente situación hipotética es apropiada.

Se asume que una composición de polímero típica tiene una temperatura de punto de fusión mínimo de la masa de fusión de una sola fase de 150°C. y forma dicha fusión a una composición de 100 partes de polímero y 25 partes de agua. Si la temperatura de fusión se eleva a 160°C., la cantidad de agua que podría proporcionar la masa de fusión de una sola fase podría variar de 20 a 30 partes por 100 partes de polímero. De acuerdo con la presente invención, la cantidad de agua a ser empleada para formar la masa de fusión de una sola fase estará en la mitad inferior de la gama necesaria y la temperatura de extrusión a ser empleada. Por lo tanto, en la situación hipotética, la cantidad de agua será de aproximadamente 20-25 partes por 100 partes de agua cuando la extrusión se realiza a 160°C.

Habiendo determinado la composición de la masa de fusión de una sola fase, como así también la composición de polímero y la temperatura de extrusión, según se ha indicado, la masa de fusión luego se extruye a través de una hilandera directamente hacia una zona de solidificación presurizada por vapor. Esta zona de solidificación está por encima de la presión atmosférica debido a la presión de vapor y se encuentra a una temperatura y saturación suficiente para proveer un producto extruído naciente solidificado y para evitar la formación de una fase de agua separada en el producto extruído mientras se elimina agua desde el mismo. La presión de vapor debe proveer una temperatura a la cual el producto extruído se soli-

dificara y tal temperatura dependerá de la composición de polímero empleada, el contenido de agua de la masa de fusión, y la temperatura de extrusión. Mediante el uso de la zona de solidificación presurizada por vapor, se evita la rápida liberación del vapor de agua desde el producto extruido naciente como ocurre cuando el producto extruido naciente entra directamente a la atmósfera u otros ambientes. El uso de una gama inferior de cantidad de agua para formar la masa de fusión ayuda a evitar la rápida liberación de vapor de agua y reduce la cantidad total de agua a ser eliminada desde el producto extruido para evitar la formación de una fase de agua separada en el mismo. El uso de una composición de polímero que contiene porciones moleculares hidrófilas en el mismo permite el transporte de agua desde adentro hacia afuera del producto extruido naciente mientras que evita la formación de una fase de agua separada en el mismo.

La presión de vapor empleada en la zona de solidificación determinará la temperatura en la misma y, por consiguiente, controlará la temperatura del producto extruido mientras está en la zona de solidificación. Dado que la cantidad de agua presente en la masa de fusión y la composición de polímero influirán la temperatura a la cual se solidifica el producto extruido naciente, no es posible indicar una gama significativa de presiones de vapor que abarcará todas las combinaciones de las composiciones de polímeros y contenidas de agua

de la masa de fusión. Sin embargo, a partir del diagrama de fase de agua y composición de polímero que se utilizará para determinar el mínimo contenido de agua y temperatura de extrusión, puede establecerse una temperatura apropiada de solidificación. Generalmente, la temperatura de solidificación será por lo menos aproximadamente 10° menos que el punto de fusión de la masa de fusión y el contenido de agua y el contenido de polímero empleado, pero generalmente no se da más de aproximadamente 45° menos que dicho punto de fusión. Dentro de esta gama, ocurre una solidificación apropiada en la formación de una fase de agua separada y el procesamiento se logra fácilmente.

En una realización preferida de la presente invención, el producto extruido naciente se somete a orientación por estiramiento mientras está en la zona de solidificación presurizada por vapor de manera de lograr una ventaja de las condiciones que ahí prevalecen. El producto extruido mientras está en la zona de solidificación presurizada por vapor, si bien se solidifica, se encuentra en un estado plástico y puede fácilmente responder a fuerzas de estiramiento. Generalmente es posible aplicar relaciones de estiramiento en la gama de 25 o más en uno o más estiramiento. Tales estiramientos no solo mejora las propiedades físicas de las fibras subsiguiente pero también permiten obtener una amplia gama de denier fibra a partir de un tamaño determinado de orificio de

hilador.

- A medida que el producto extruído emerge de la zona de solidificación presurizada por vapor, este penetra a la atmósfera a través de una salida retenedora de presión apropiada. El producto extruído contendrá agua residual en la única fase de agua y polímero que es estable a procesamiento adicional. El agua residual debe eliminarse del producto extruído bajo condiciones de humedad y temperatura que evitan la formación de una fase de agua separada en el producto extruído.
- 5
- 10 Generalmente, estas condiciones involucrarán temperaturas de ampollita seca en la gama de aproximadamente 120-180°C, y temperaturas de ampollitas húmeda en la gama de aproximadamente 60-100°C, durante un tiempo suficiente para eliminar agua residual que podría formar una fase de agua separada en la eventual estructura de fibra. Si bien pueden realizarse otras etapas de procesamiento antes de la eliminación del agua residual del producto extruído solidificado, es necesario realizar eliminación de agua residual antes de que haya ocurrido cualquier encogimiento no controlado o sin tensión del producto extruído. Esta etapa de eliminación de agua puede realizarse en el producto extruído en una condición libre de encogimiento o bajo tensión. Luego de la eliminación de agua residual como se ha indicado, pueden realizarse como se desee tales etapas de procesamiento adicionales que sean consistentes
- 15
- 20
- 25 con el procesamiento convencional.

La presente invención se ilustra más ampliamente mediante los ejemplos que siguen en donde todas las partes y porcentajes son peso a menos que se especifique lo contrario.

En los ejemplos que siguen, se proporcionan los valores de intensidad colorante y cambio de matiz. Estos valores se obtienen de acuerdo con los siguientes procedimientos.

#### INTENSIDAD COLORANTE

Se colorea una muestra de fibra con Azul Básico 1 a 0,5 por ciento en peso en base al peso de la fibra, hasta total agotamiento. La muestra coloreada luego se seca en aire temperatura ambiente y se hace una medición de reflectancia versus un control utilizando el Color-Ojo a 620 milimicrones. La muestra de control es una fibra seca hilada en húmedo comercial del mismo denier coloreada y manipulada de la misma manera que la fibra experimental. El resultado se registra como la reflectancia porcentual de aquella obtenida por el control. En el caso donde la fibra experimental tiene una estructura más hueca que el control, habrá una mayor luz dispersada y la fibra experimental coloreada registrará menos de 100% de reflectancia a 620 milimicrones. La fibra también aparecerá al ojo como más clara en color que el control.

#### CAMBIO DE MATIZ

Una muestra de 20 gramos de fibra cargada y limpiada es coloreada con 0,5 por ciento en peso de Azul Básico 1 en base al peso de la fibra, bajo ebullición hasta que ocurre un a-

gotamiento completo. Una porción de la fibra coloreada se se-  
ca en aire a temperatura ambiente. Otra porción se seca en un  
horno a 149°C., durante 20 minutos. Se obtienen las reflec-  
tancias de ambas muestra utilizando el Ojo-Color a 620 milimi-  
5 crones. El cambio en reflectancia de la muestra secada en hor-  
no con relación a la reflectancia de la muestra secada en aire  
es el cambio de matiz.

Ejemplo 1

Un polímero de 89, 3 por ciento en peso de unidades de  
10 acrilonitrilo y 10,7 por ciento en peso de unidades de metacri-  
latos de metilo preparado con un sistema de redox de persulfa-  
to de sodio y metabisulfito de sodio como iniciador se produjo  
mediante polimerización en suspensión obteniendo un polímero  
de peso molecular de 48.000 (Mk). Los grupos terminales del po-  
15 límero contenían suficientes grupos de ácido sulfónicos para  
proveer un contenido de azufre de 0,167 por ciento en peso.

82,3 partes del polímero se agregaron 17,7 partes de  
agua para proveer una composición para una masa de fusión. La  
composición se calentó en combinación con una extrusora a tor-  
20 nillo para proveer una masa de fusión de una sola fase que se  
sometió a extrusión a través de una hilandera que tenía 9060  
orificios cada uno de un diámetro de 120 micrones. La zona de  
fusión de la extrusora estaba a 190°C y la temperatura de sali-  
da de bomba estaba a 200°C. El régimen de producción era de  
25 27,3 kg. por hora. El producto extruído se sometió a extrusión

directamente en una zona solidificada presurizada por vapor mantenida a una presión de vapor saturado de  $1,41 \text{ kg/cm}^2$  manométrico. El producto extruído mientras estaba dentro de la zona de solidificación presurizada por vapor se estiro' en una primera etapa a una relación de 3,7 y en la segunda etapa a una relación de 12,0 con relación a la velocidad lineal de la masa de fusión a través de la hilandera para porveer una relación de estiramiento total de 49,3. La fibra así producida tenía un denier de 2,4 por filamento. La fibra se dividió en tres porciones y se procesó adicionalmente como sigue:

Una primera porción se procesó convencionalmente para fines de comparación. Los filamentos estirados se sometieron a un tratamiento con vapor en un autoclave a una presión de vapor de 0,77kgs. durante 15 minutos, estando el filamento en un estado libre al encogimiento. Tuvo lugar un encogimiento al 30%, proporcionando una fibra de 3,4 denier/filamento. Esta fibra tenía una intensidad colorante de 40 y un cambio de matiz de 13 cuando se sometió a procesamiento caliente-húmedo.

Una segunda porción de los filamentos estirados se sometió a secado en un estado libre al encogimiento a una temperatura de ampollita seca de  $150^{\circ}\text{C}$  y una temperatura de ampollita húmeda de  $90^{\circ}\text{C}$ . durante 20 minutos., Los filamentos luego se sometieron a un tratamiento con vapor en un autoclave a una presión de vapor de 0,67 kgs. durante 15 minutos, estando los filamento en un estado libre al encogimiento. Ocurrió un enco-

gimiento de 30% proporcionando una fibra de 3,4 denier por filamento. Esta fibra tenía una intensidad colorante de 62 y un cambio de matiz de 13.

5 Una tercera porción de los filamentos estirados se sometió a acondicionamiento en un estado libre de encogimiento una temperatura de ampollita seca a 150°C. y una temperatura de ampollita húmeda de 90°C. durante 20 minutos. Los filamentos nuevos se sometieron a calentamiento seco durante 3 minutos a 200°C. en un estado libre de encogimiento. Ocurrió un  
10 encogimiento de 21%, proporcionando una fibra de 3,0 denier por filamento. Esta fibra tenía una intensidad colorante de 62 y un cambio de matiz de 5.

Ejemplo 2

15 El polímero empleado tenía un peso molecular de 41.000 (Mk) y un contenido de:

	<u>Monómero</u>	<u>Peso %</u>
	Acrilonitrilo	87,0
	Metil metacrilato	2,0
	Metacrilonitrilo	10,0
20	Acido acrilamidometilpropano sulfónico	1,0

A 82 partes de polímero se agregaron 18 partes de agua y 0,25 partes de estearato de zinc como lubricante. La mezcla de polímero-agua se procesó utilizando una extrusora a tornillo y una hilandera con 2.937 agujeros, cada uno de 160 micrones de

diámetro. La temperatura de fusión fue de 197°C. y la salida de bomba estaba a 171°C. La fusión del polímero se sometió a extrusión un régimen de 16,4 kgs/hr. en una zona de solidificación presurizada por vapor mantenida a una presión de vapor saturado o 1,41 kgs/cm<sup>2</sup> manométricos. El producto extruído se estiró mientras estaba en la zona de solidificación en dos etapas para lograr una relación de estiramiento de 7,6 en la primera etapa y una relación de 37,1 de estiramiento total, con relación a la velocidad lineal de la fusión a través de la hilandera, para lograr un filamento de 5 denier.

El filamento estirado se acondicionó en un estado libre de encogimiento durante 20 minutos en un horno mantenido a una temperatura de ampollita seca de 150°C y a una temperatura de ampollita húmeda de 90°C. La fibra acondicionada luego se sometió a autoclave a una presión de vapor de 0,77 kgs durante 15 minutos en un estado libre de encogimiento. El filamento sufrió un encogimiento de 23% resultando en una fibra de 7,1 denier por filamento. La fibra exhibió una intensidad colorante de 63 y un cambio de matiz de 14.

20

### Ejemplo 3

Se siguió el procedimiento del ejemplo 2 excepto por lo siguiente. El polímero tenía un peso molecular de 40.000 (Lk) y tenía la siguiente composición:

<u>Monómero</u>	<u>Peso %</u>
Acrilonitrilo	87,5
Metil metacrilato	11,5
Acido acrilamidometilpropano sulfónico	1,0

5 A 86,6 partes de polímero se agregaron 13,4 partes de agua y 0,25 partes de un lubricante del tipo de estearato de glicerol. La hilandera tenía 2937 agujeros, cada uno de 120 micrones de diámetro, la temperatura de fusión era de 172°C y salida de la bomba estaba a 153°C. La fusión de polímero se procesó a 17,1

10 kgs/hr. y el estiramiento fue en dos etapas, se logró una relación de estiramiento de 5,5 en la primera etapa y una relación de estiramiento total de 42,9 para proveer un filamento de 3,7 deniers. La fibra se acondicionó y se sometió a autoclave como en el ejemplo 2 durante cuyo procesamiento ocurrió

15 un encogimiento de 30% proporcionando una fibra de 5,3 denier/filamento. La fibra tenía una intensidad colorante de 72 y un cambio de matiz de 13.

#### Ejemplo 4

20 Nuevamente se siguió el procedimiento del ejemplo 2. El polímero tenía un peso molecular de 49.000 (Mk) y obtuvo polimerizando acrilonitrilo y metacrilato de metilo en presencia de alcohol polivinílico de manera tal que la composición final contenía 82,5 partes de acrilonitrilo y 11,0 partes de metacrilato de metilo y 6,5 partes de alcohol polivinílico. A

25 79,5 partes de polímero se agregaron 20,5 partes de agua y

0,25 partes de lubricante del tipo de estearato de glicerol. La temperatura de fusión del polímero era de 178°C. y la salida de bomba estaba a 161°C. La fusión se sometió a extrusión a 12,7 kgs/hr. El estiramiento fue a una relación de estira-  
5 miento de 3,7 en una primera etapa y un total de 34,1 para proporcionar un filamento de 5 deniers. Los filamentos se acondicionaron como en el ejemplo 2 durante cuyo procesamiento ocurrió un encogimiento de 32% proporcionando una fibra de 8,0 deniers. La fibra tenía una intensidad colorante de 74 y un cambio de matiz 5.  
10

#### Ejemplo 5

Nuevamente se siguió el procedimiento del ejemplo 2. El polímero nuevamente se preparó en presencia de alcohol polivinílico de manera tal que la composición final contenía 84,1  
15 partes de acrilonitrilo, 11,9 partes de metacrilato de metilo, 0,5 partes de ácido de acrilamidometilpropano sulfónico y 3,5 partes de alcohol polivinílico. El polímero tenía un peso molecular de 41.900 (Mk). A 82 partes de la composición del polímero se agregaron 18 partes de agua y 0,25 partes de un lubricante del tipo de estearato de glicerol. La hilandera tenía 2937 agujeros cada uno de 120 micrones de diámetro. La fusión de polímero estaba a 178°C y la salida de bomba a 166°C. La fusión se sometió a extrusión a 12,7 kgs./hr. El estira-  
20 miento fue en una primera etapa a una relación de estiramiento de 3,4 y la relación de estiramiento total fue de 18,6 para  
25

proveer un deniers de filamento de 3. Los filamentos se acondicionaron como en el ejemplo 4 durante cuyo procedimiento ocurrió un encogimiento de 30% para proporcionar una fibra de 5 deniers/filamento. La fibra tenía una intensidad colorante de 81 y un cambio de matiz de 15.

#### Ejemplo 6

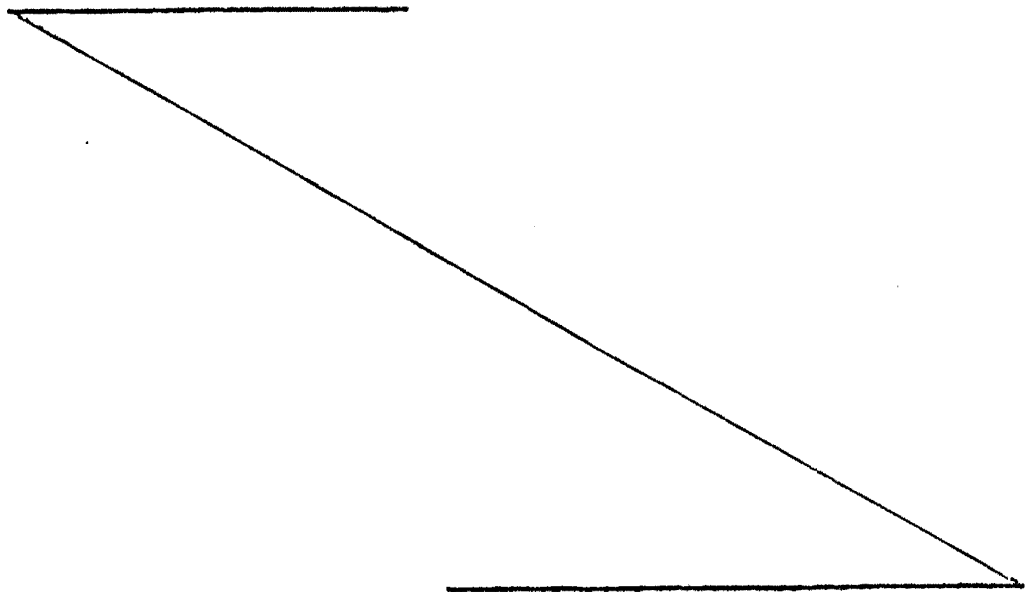
Se repitió el procedimiento del ejemplo 5 utilizando la misma composición del polímero. A 84,8 partes de la composición de polímero se agregaron 15,2 partes de agua y 0,25 partes de un lubricante del tipo de estearato de glicerol. La fusión del polímero estaba a 175°C. y la salida de bomba a 162°C. La fusión del polímero se procesó a 15,0 kgs/hr. Una primera etapa de estiramiento fue a una relación de 3,4 y una relación de estiramiento total fue de 29,2 para proporcionar un deniers de filamento de 3. Los filamentos se acondicionaron en un estado libre al encogimiento a una temperatura de ampollita seca de 138°C. y a una temperatura de ampollita húmeda de 74°C. durante 20 minutos seguido por sometimiento a autoclave a 0,77 kgs. de vapor durante 15 minutos durante cuyo procesamiento ocurrió un encogimiento de 30% para proporcionar una fibra de 4,6 deniers por filamento. La fibra tenía una intensidad colorante de 77 y un cambio de matiz de 12.

#### Ejemplo 7

Nuevamente se repitió el procedimiento del ejemplo 5 utilizando la misma composición del polímero. A 82,7 partes de

la composición de polímero se agregaron 17,3 partes de agua y 0,25 partes de un lubricante del tipo de estearato de glicerol. La fusión estaba a 175°C. y la salida de bomba a 158°C. La fusión se sometió a extrusión 15 kgs/hr. Una primera etapa de estiramiento total fue una relación de 28,6 para proveer un deniers de filamento de 3. La fibra se acondicionó como en el ejemplo 5 y durante dicho procesamiento ocurrió un encogimiento de 30 % para proveer una fibra de 5,0 deniers por filamento. La fibra tenía una intensidad colorante de 83 y un cambio de matiz de 9.

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.



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la producción de fibras de polímeros de acrilonitrilo, hiladas por fusión, que tienen una intensidad colorante de por lo menos 60 y un cambio de matiz inferior a 15 aproximadamente cuando se somete a un procesamiento caliente-húmedo; caracterizado porque comprende las etapas de extruir una masa en fusión de una sola fase, homogénea, de agua y polímero de acrilonitrilo que contiene porciones moleculares hidrófilas, a través de una hilera estando la cantidad de agua en dicha fusión en la mitad inferior de la gama de cantidades requeridas para proveer una masa en fusión de una sola fase, bajo las condiciones de extrusión, y siendo la cantidad de porciones moleculares hidrófilas contenidas en dicho polímero suficiente para controlar el régimen de liberación de agua del producto extruido naciente en combinación con procesamiento y evitar la formación sustancial de una fase de agua separada; hacer pasar dicho producto extruido naciente directamente a una zona de solidificación presurizada por vapor, mantenida bajo tales condiciones de saturación y presión que se obtenga un producto extruido naciente solidificado y se evite la formación sustancial de una fase de agua separada en el producto extruido solidificado mientras se elimina agua de dicho producto extruido; liberar el producto extruido solidificado desde dicha zona de solidificación presurizada por vapor a la atmósfera, para proveer un producto extruido solidificado que contiene agua residual en una sola fase agua-polímero; y secar el producto extruido re-

sultante bajo tales condiciones de temperatura y humedad que se elimine agua del mismo y se evite la formación sustancial de una fase de agua separada del mismo.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero de acrilonitrilo tiene grupos terminales ácido sulfónico suficientes para proveer un contenido en azufre de 0,167% en peso.

10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero de acrilonitrilo comprende 87 % en peso de acrilonitrilo, 2 % en peso de metacrilato de metilo, 10 % en peso de metacrilonitrilo, y 1 % en peso de ácido acrilamidometilpropanosulfónico.

15 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero de acrilonitrilo comprende 87,5 % en peso de acrilonitrilo, 11,5 % en peso de metacrilato de metilo y 1,0 % en peso de ácido acrilamidometilpropanosulfónico.

20 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero de acrilonitrilo se obtiene polimerizando 82,5 % en peso de acrilonitrilo y 11,0 % en peso de metacrilato de metilo en presencia de 6,5 partes de alcohol polivinílico.

25 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero de acrilonitrilo se obtiene polimerizando 84,1 % en peso de acrilonitrilo, 11,9 % en

peso de metacrilato de metilo, y 0,5 % en peso de ácido acrilamidometilpropanosulfónico, en presencia de 3,5 % en peso de alcohol polivinílico.

5 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto extruido naciente se estira mientras está en dicha zona de solidificación presurizada por vapor, en una relación de estiramiento de 25 o más en una o más etapas.

10 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la presión de vapor mantenida en dicha zona de solidificación es suficiente para proveer una temperatura de por lo menos 10 ° por debajo, pero no más de 45° por debajo, del punto de fusión de la masa en fusión de agua y de polímero empleada.

15 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha etapa de secado se realiza a una temperatura de termómetro seco en la gamma de aproximadamente 120-180°C. y una temperatura de termómetro húmedo en la gamma de aproximadamente 60-100°C.

20 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea un lubricante del tipo estearato de glicerol como ácido de procesamiento.

25 11.- Procedimiento para la producción de fibras de polímeros de acrilonitrilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 36 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 6 OCT. 1978

AMERICAN CYANAMID COMPANY.

J. M. ACERO Y POMINI  
Ingeniero de Minas

