

201596

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. CASE N° T 10337



201596

MEMORIA DESCRIPTIVA

SOBRE:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE FIBRAS ARTIFICIALES".

SOLICITANTES: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,
residentes en: Imperial Chemical House,
Millbank, LONDON, S.W.1. - Inglaterra.

Este invento se refiere a un procedimiento para la obtención de fibras artificiales y, más especialmente, a la obtención de fibras constituidas por polímeros y copolímeros ramificados de acrilonitrilo.

5. Por la denominación "polímeros ramificados" se indican polímeros obtenidos por polimerización de un compuesto vinílico monómero, en presencia de otras sustancias polímeras. Los radicales libres formados durante la polimerización del vinilo, reaccionan con la sustancia
10. polímera, y se transforman en combinaciones químicas de



- polímeros nuevamente formados con la substancia polímera ya existente. Se conocen distintos medios posibles para llevar a cabo esta combinación química. El más probable es por reacción de desplazamiento de cadenas entre la cadena creciente del polímero vinílico y la substancia polímera previamente formada (ver, por ejemplo, Journal of Polymer Science, Tomo IV, pags. 767-768). Los polímeros ramificados no pueden separarse en sus partes componentes por medios físicos, dado que los dos o más materiales polímeros presentes se encuentran químicamente combinados.
- 15.
- 20.

- La naturaleza de los polímeros ramificados es bastante distinta de la de los copolímeros. Estos se forman polimerizando dos o más monómeros en mezcla, lo cual se traduce en un material polímero con una distribución fortuita de las distintas unidades monómeras en la masa de la estructura polímera. Los polímeros ramificados, en cambio, tienen una estructura más heterogénea y están constituidos por cadenas polímeras de uno o más monómeros unidas a otra molécula polímera de composición química distinta.
- 25.
- 30.

- Los polímeros ramificados de este invento son los que tienen una estructura constituida por una o más cadenas de acrilonitrilo, o una o más cadenas de acrilonitrilo con una pequeña cantidad de otro u otros compuestos vinílicos, unidas químicamente a una molécula polímera de composición química diferente.
- 35.

- Se ha dado ya a conocer que el acrilonitrilo puede polimerizarse, por ejemplo, en un medio acuoso, en presencia de un agente emulsionador tal como un material coloidal soluble en agua, por ejemplo un éter celulósico,
- 40.



- soluble en agua. Se ha indicado también que los compuestos monómeros que contienen el grupo $>C = CH_2$ pueden polimerizarse en un medio acuoso en presencia de un agente emulsionador, tal como un producto polímero homopolar,
45. soluble en agua, de peso molecular elevado, por ejemplo, el alcohol polivinílico. En las descripciones anteriores, la substancia de peso molecular elevado se introduce por su poder emulsionador, y la cantidad que de la misma se emplea, por ejemplo, no más de alrededor del 10% y frecuentemente mucho menos, está de acuerdo con esta función.
50. Además, estos polímeros no se han preparado en forma de fibras.

- Se han descrito también copolímeros de acrilonitrilo y otros compuestos vinílicos de una variedad muy amplia de composiciones. Estos copolímeros, sin embargo, como antes se indicó, son esencialmente distintos de los polímeros ramificados a que este invento se refiere.
- 55.

- Es bien sabido que las fibras obtenidas, por ejemplo mediante la filatura en húmedo o en seco, partiendo de polímeros y copolímeros de acrilonitrilo, adolecen del grave efecto de la poca admisión de los tintes. Se ha descubierto que las fibras obtenidas partiendo de los polímeros ramificados de acrilonitrilo preparados por polimerización del acrilonitrilo en presencia de cantidades apreciables de substancias de peso molecular elevado, tienen una receptividad muy elevada para los tintes, y conservan acusadamente las ventajas de las fibras de poliacrilonitrilo.
- 60.
- 65.

- Así, de acuerdo con este invento, se proporcionan polímeros ramificados de acrilonitrilo susceptibles
- 70.

201596

- 4 -

25



de prepararse polimerizando acrilonitrilo en presencia de cantidades apreciables de substancias de peso molecular elevado.

75.

De acuerdo con otra característica de este invento, se consiguen nuevas fibras a base de polímeros de acrilonitrilo y de una admisión o receptividad aumentada para los tintes, con respecto a las fibras a base de polímeros de acrilonitrilo anteriormente conocidas, consistentes en los polímeros anteriormente citados de acrilonitrilo ramificados.

80.

Las substancias de peso molecular elevado que pueden utilizarse como polímero previamente formado, en la obtención de los polímeros ramificados de acrilonitrilo a que este invento se refiere, son aquellas substancias que

85.

tienen un peso molecular superior a 1.000 y son susceptibles de experimentar la combinación química con cadenas de polímeros crecientes de acrilonitrilo. Estas substancias incluyen todas las de peso molecular elevado que contienen el enlace C-H, pero su propensión al desplazamiento o cambio de cadenas, y por tanto, a la combinación química

90.

con la cadena creciente del acrilonitrilo, varía considerablemente y se traduce en diferencias en las cantidades de polímero previamente formado que se asimilan durante la polimerización por ramificación. Son ejemplos de substancias de peso molecular elevado que pueden emplearse

95.

como polímero previamente formado: el cloruro y el acetato polivinílicos, el poliestireno, el metacrilato polimético, el cloruro de polivinilideno, el alcohol polivinílico, el óxido polietilénico, la polivinil-piridina, el

100.

ácido polimetacrílico, el almidón, los éteres celulósicos,



- la polimetacrilamida, el ácido poliacrílico, el adipato polietilénico, y los sulfonatos polivinílicos. En general, se consiguen los mejores resultados cuando las cadenas crecientes del acrilonitrilo y el polímero previamente formado se encuentran en la misma fase, tal como en solución acuosa o en cualquier otro disolvente adecuado. Sin embargo, la ramificación se realiza, aunque menos eficientemente, si el polímero previamente formado se encuentra en forma de una fina dispersión en el medio en que se realiza la polimerización. Los polímeros previamente formados, de uso más conveniente, son los solubles en agua, ya que el acrilonitrilo se polimeriza más convenientemente en solución acuosa.
- 105.
- 110.

- La cantidad de substancia de peso molecular elevado que ha de emplearse, depende de la naturaleza de la misma y de su peso molecular. Incorporando una proporción tan reducida como el 5% en peso del polímero previamente formado en el polímero ramificado, se consigue ya alguna mejora en la receptividad de los tintes. Sin embargo, para obtener fibras útiles de receptividad para los tintes acusadamente aumentada, es preferible conseguir una combinación con el polímero de acrilonitrilo, empleando el procedimiento de ramificación o soldadura, del 10% en peso, por lo menos, con respecto al peso total del polímero ramificado de acrilonitrilo, de la substancia de peso molecular elevado.
- 115.
- 120.
- 125.

- Si se logra una combinación superior al 40%, el polímero ramificado resultante es más difícil de convertir en fibras empleando los métodos de filatura aplicables al poliacrilonitrilo.
- 130.



- La proporción de substancia de peso molecular elevado, necesaria para conseguir este resultado, depende del peso molecular de la substancia y de la facilidad de conseguir el cambio de cadenas desde la cadena del acrilonitrilo a la substancia. La facilidad de cambio de cadenas, es una característica de la substancia de peso molecular elevado que se utilice, mientras que el peso molecular puede variarse como se desee. Para cualquier substancia de peso molecular elevado, la proporción necesaria para lograr una combinación final de 5 a 40%, por ejemplo, puede determinarse por ensayo, determinándose la constitución del polímero ramificado, por ejemplo, por el análisis del contenido de nitrógeno, o por cálculo de la cantidad de substancia de peso molecular elevado que permanece sin combinar.
- 135.
- 140.
- 145.

- Así, por ejemplo, cuando se emplea un alcohol polivinílico de baja viscosidad, tal como acetato polivinílico hidrolizado parcialmente, del 86 al 89%, con un peso molecular de 8.000 aproximadamente, determinado por cálculos de viscosidad, empleando la fórmula
- 150.

$$\text{Peso molecular} = \frac{(\text{Viscosidad específica}) \times (\text{Peso medio del monómero})}{0,00026}$$

- la eficiencia de la soldadura o ramificación es de alrededor de 33-40%, esto es, únicamente se combina con el polímero de acrilonitrilo, del 33 al 40% del alcohol polivinílico presente. Cuando se emplea un alcohol polivinílico de viscosidad elevada, tal como acetato polivinílico hidrolizado parcialmente, del 76 al 79%, con un peso molecular de alrededor de 18.000, determinado por cálculos de viscosidad, la eficiencia de la ramificación o soldadura es de
- 155.
- 160.

201596

- 7 -



60 a 70% aproximadamente. Utilizando un óxido de polietileno de 1.500 de peso molecular, la eficiencia de la ramificación o soldadura es solamente del orden de alrededor del 5%.

165. La polimerización del acrilonitrilo, de acuerdo con este invento, puede llevarse a cabo por cualquiera de los métodos para la polimerización de aquél que se utilizaban en la técnica anterior. Así, por ejemplo, la polimerización puede llevarse a cabo en solución o en dispersión

170. acuosa, o en disolventes mezclados. Puede utilizarse un catalizador, tal como peróxido de benzoilo, o azo-di-isobutiro-nitrilo, o bien la polimerización puede realizarse en medio acuoso en presencia de un persulfato soluble en agua y, por ejemplo, meta-bisulfito sódico. Para obtener

175. un producto de fácil filtración, puede añadirse una sal inorgánica, tal como sulfato sódico. Las temperaturas de polimerización pueden variar desde alrededor de 30°C. a unos 70°C. Si se desea, pueden copolimerizarse con el acrilonitrilo otras sustancias monómeras polimerizables,

180. con preferencia en cantidades reducidas, tal como inferiores al 15% en peso.

Los polímeros ramificados que se obtienen, pueden transformarse en filamentos, fibras, hebras y análogos de longitud mayor o menor, por cualquiera de los

185. métodos conocidos en la técnica anterior para la obtención de estas estructuras partiendo de polímeros y copolímeros de acrilonitrilo. Así, por ejemplo, los polímeros ramificados pueden transformarse en filamentos por procedimientos de filatura en húmedo o en seco. Como disolvente para la filatura en seco es preferible usar la formamida

190.

201596

- 8 -



195. dimetífica. Como ejemplos de disolventes adecuados para la filatura en húmedo, pueden citarse la formamida dimetífica, la sulfona tetrametilénica, el carbonato de etileno y el tiocianato cálcico acuoso. Para la filatura de los polímeros ramificados de este invento son igualmente adecuados todos los disolventes que se ha comprobado resultan apropiados para la filatura del poliacrilonitrilo y copolímeros del acrilonitrilo, con menos del 15% del segundo componente. Análogamente, son también adecuados para los polímeros ramificados, los baños de coagulación para la filatura en húmedo cuya adecuación para la filatura del poliacrilonitrilo ha sido comprobada en la técnica anterior.

200. Son similarmente aplicables a las fibras obtenidas partiendo de polímeros ramificados de acrilonitrilo los procedimientos descritos para estirar y contraer fibras derivadas del poliacrilonitrilo.

205. Debe entenderse desde luego que para los distintos factores de preparación y tratamiento ulterior se precisan correcciones para cada uno de los tipos de polímeros ramificados de acrilonitrilo, con objeto de lograr la combinación óptima de propiedades de la fibra para el polímero ramificado de acrilonitrilo de que se trate.

210. Este invento se aclara, sin limitarse, por los ejemplos siguientes, en los que las partes y porcentajes son ponderales.

EJEMPLO 1 -

215. En 7.000 partes de agua destilada, calentando y agitando a 70-80°C. durante media hora, se disuelven 375 partes de alcohol polivinílico de baja viscosidad

220.

201596



- (acetato polivinílico hidrolizado al 86-89%, fabricado por E.I. DuPont de Nemours y Compañía, con la denominación Elvanol Grade 51-05). Esta solución se enfría a 20-25°C. y se la añade gradualmente, con agitación durante una hora, una solución de 250 partes de sulfato sódico anhidro en 750 partes de ácido sulfúrico al 0,5%. La solución se calienta luego a 40°C. y se le añade, con agitación, una solución de 9 partes de persulfato amónico en 100 partes de agua, y una solución de 18 partes de metabisulfito sódico en 100 partes de agua. A continuación se añaden a la mezcla 1.250 partes de acrilonitrilo. La polimerización se realiza casi inmediatamente, y la temperatura de la mezcla de reacción se eleva a 75-80°C.
- La mezcla se agita y se deja enfriar a 45-50°C. durante una hora. A continuación se filtra y el polímero se lava con agua destilada caliente hasta separar todas las sales inorgánicas y, prácticamente, todo el alcohol polivinílico sin reaccionar. Se seca a 70-80°C. y se recogen 1.350 partes. Se muele y tamiza, y se extrae o rectifica con agua caliente una mezcla en un aparato soxhlet, durante seis horas; se aprecia una pérdida de peso inferior al 2%. La muestra rectificada contiene el 10% de alcohol polivinílico combinado, hecha la determinación por el análisis del nitrógeno. El polímero, es completamente soluble en los disolventes comunes para la filatura, en húmedo o en seco del poli(acrilonitrilo), por ejemplo, la formamida dimetánica, o la sulfona tetrametilénica. El peso molecular del polímero en solución en formamida dimetánica, determinado por mediciones de la viscosidad, es de 80.000 a 85.000.
- 225.
- 230.
- 235.
- 240.
- 245.
- 250.



EJEMPLO 2 - 201596

255. A 978 partes de formamida dimetífica, a una temperatura de -4°C ., se les añaden, con agitación, 222 partes del polímero preparado como se indica en el EJEMPLO 1, obteniéndose una pasta suave de color crema, que luego se calienta, con agitación, a 105°C . durante una hora produciéndose una solución color castaño claro cuya viscosidad, medida por el método de "caída de bola" a 125°C . es de 48,6 poises.

260. Esta solución, a 125°C , se expulsa a través de una boquilla o hilera con 10 orificios de un diámetro de 0,125 mm., a una velocidad de la corriente de 95,16 metros por minuto, y se hace descender a lo largo de un tubo de 2,44 metros de largo y 457 mm. de diámetro, ca-

265. lentado a $250-260^{\circ}\text{C}$. en sentido contrario a una corriente de aire. La hebra o filamento se recoge en la parte inferior del tubo y se arrolla, con el terminado de la filatura, en una bobina a la velocidad de 109,80 metros por minuto. Se tuercen juntas las hebras de tres de estas bo-

270. binas, y el hilo de 30 filamentos se estira hasta siete veces su longitud primitiva, haciéndolo pasar a través de una ranura calentada que se mantiene a 140°C . y a una velocidad de 21,35 metros por minuto. El hilo estirado se deja contraer luego al 90% de su longitud primitiva, ha-

275. ciéndolo pasar a través de la misma ranura, en este caso mantenida a 160°C .

Se mezcla, hila y a continuación se trata de modo análogo una solución de poliacrilonitrilo al 21,2%.

280. En la tabla siguiente, figura la comparación de las propiedades de las dos hebras o hilos.



201596

	Hebra de poliacrilonitrilo.	Hebra de polímero ramificado de acrilonitrilo-alcohol polivinílico.
Denier	285,3	192,4
285. Carga máxima (en seco)	3,3 g./denier	3,1 g./denier
Relación de cargas máximas en húmedo y seco	0,97	0,94
Extensibilidad (en seco)	14,6%	15,6%
Relación de extensibilidades en húmedo y seco	1,10	1,03
290. Contracción (en agua hirviendo)	8,1%	6,8%
Admisión tinte baño (100°C/60 minutos) &	13,2%	40%

(&) El baño de tinción es una suspensión acuosa al 1%, a la temperatura de 100°C. de un tinte monoazóico escarlata, obtenido por unión de p-nitroanilina diazotizada con N-hidroxetil-etilanilina.

295.

EJEMPLO 3 -

300. Durante una hora y con agitación, se añade una solución de 250 partes de sulfato sódico anhidro en 1.250 partes de ácido sulfúrico al 0,3% a una solución de 375 partes de alcohol polivinílico, tal como el usado en el Ejemplo 1, en 5.500 partes de agua destilada a 20-25°C. A continuación se calienta la mezcla a 40°C. y se añaden con agitación, durante dos minutos, 9 partes de persulfato amónico disueltas en 100 partes de agua destilada, y 18 partes de metabisulfito sódico disueltas en 100 partes de agua destilada. Luego se añaden a la mezcla 1.250 partes de acrilonitrilo. La polimerización se realiza casi inmediatamente, y la temperatura se eleva a 75-80°C. A 305. continuación se enfría la mezcla a 50°C. y la obtención 310.

201596



del polímero ramificado siguiente se realiza de modo continuo añadiendo los reactivos siguientes:

315. Una solución de 10 partes de persulfato amónico y 500 partes de alcohol polivinílico en 5.000 partes de ácido sulfúrico al 0,005%, que se añade a razón de 4.500 partes por hora. Una solución de 20 partes de meta-bisulfito sódico y 350 partes de sulfato sódico anhidro en 5.000 partes de agua destilada, que se añade a razón de 4.500 partes por hora. El acrilonitrilo se añade a razón de 1.450 partes por hora.

320. La vasija de reacción se dispone de modo tal que la pasta de polímero sobrenade y se dirija a filtros para su lavado con agua caliente. El calor de polimerización mantiene la temperatura a 50-55°C. durante la adición de los reactivos. El producto, después de lavarlo con agua caliente, se seca a 70-75°C., se muele y se tamiza a través de un tamiz metálico de 80 mallas. El análisis del nitrógeno en una mezcla rectificada con agua caliente en un aparato soxhlet da un contenido combinado de alcohol polivinílico del 14%. El peso molecular (calculado como en el Ejemplo 1) es de 55-60.000.

EJEMPLO 4 -

335. Se añaden, con agitación 258 partes del polímero finamente dividido del Ejemplo 3, a 942 partes de formamida dimetífica, a la temperatura ambiente, y la mezcla se calienta durante una hora a 105°C. La viscosidad, medida por el método de "caída de bola", con la solución clara así obtenida, a la temperatura de 125°C., es de 53 poises.

340. Esta solución se hila como en el Ejemplo 2, y la hebra así obtenida se trata y tuerce como en el Ejemplo

201596

- 13 -



2. Una parte del hilo de 30 filamentos así obtenido, se somete a tratamiento previo estirándolo a través de una ranura calentada, como se describe en el Ejemplo 2, excepto que las muestras se obtienen mediante relaciones de estiraje de 5 a 11 veces la longitud primitiva. Los hilos así obtenidos son lustrosos, de sección transversal en forma de "hueso de perro" con cargas máximas de 2,0 a 2,8 gramos por denier y extensibilidades de 24,2% a 12,4% a la rotura, y con una admisión de tinte de 44% a 39% en el baño de tinción del Ejemplo 2. Muestras teñidas en un baño de tinción análogo a 85°C, durante 90 minutos, acusan admisiones de 29%. Una segunda porción de hilo de 30 filamentos se estira a través de una vasija que contiene vapor a 1,4 kg./cm² y se contraen haciéndolo pasar a través de una ranura calentada a 160°C. Las muestras se estiran con relaciones de estiraje de 5 a 13 veces su longitud primitiva. Los hilos así obtenidos tienen cargas máximas de 2,2 a 3,3 g/denier, con elongaciones a la rotura, que varían de 20,0 a 12% y acusan admisiones de tinte de 33% a 42% en el baño a 100°C. y de 25% a 34% en el baño a 85°C.
- 345.
- 350.
- 355.
- 360.

EJEMPLO 5 -

- Se agita a 50°C. una mezcla de 40 partes de alcohol polivinílico (viscosidad media, acetato polivinílico hidrolizado a 76-79%, fabricado por E.I. DuPont de Nemours y Compañía, con el nombre de Elvanol Grade 31-31), 500 partes de agua destilada, 50 partes de ácido acético acuoso al 6% y 50 partes de alcohol etílico. A la solución así obtenida se añaden una solución de 20 partes de sulfato sódico en 70 partes de agua destilada, una solución
- 365.
- 370.



375. de 4 partes de persulfato amónico en 15 partes de agua destilada, y una solución de 2 partes de meta-bisulfito sódico en 15 partes de agua destilada. La mezcla se agita durante dos minutos y luego se le añaden 100 partes de acrilonitrilo. La mezcla se agita durante una hora con enfriamiento a 40°C. El polímero obtenido se filtra, se lava con agua destilada y se seca a 70-75°C. Se obtienen 110 partes de polímero, con un peso molecular (por el método del Ejemplo 1) de 56.000 aproximadamente, y una
380. proporción de alcohol polivinílico combinado del 25% (calculado por el análisis del nitrógeno).

EJEMPLO 6 -

385. Se transforman en solución, como se describe en el Ejemplo 2, 98 partes del polímero finamente pulverizado del Ejemplo 5 y 369 partes de formamida dimétilica, y con esta solución se preparan hilos, como se indica en el Ejemplo 2. Los hilos son lustrosos, de sección transversal en forma de "hueso de perro", tienen una carga máxima de 2 g./denier aproximadamente y una elongación de 17.3% a la rotura; acusan una admisión de tinte de 61% ensayada como se describe en el Ejemplo 2.
- 390.

- EJEMPLO 7 - Durante una hora se agitan a 80-85°C. con 2.160 partes de agua destilada, 180 partes de alcohol polivinílico (acetato polivinílico hidrolizado al 76-79% fabricado por E.I. DuPont de Nemours y Co. con la denominación de Elvanol Grade 32-70); esta mezcla se enfría a 20-25°C. y se añaden 100 partes de alcohol etílico. A esta solución se le añade, durante una hora, una solución de 60 partes de sulfato sódico en 240 partes de ácido sulfúrico al 0,5%. La mezcla se calienta a 40°C. y se le añaden
- 400.

201596

- 15 -



405. den, con agitación, durante 3 minutos soluciones de 5 partes de persulfato amónico en 50 partes de agua destilada, y de 10 partes de meta-bisulfito sódico en 50 partes de agua destilada; a continuación se añaden 400 partes de acrilonitrilo y la mezcla de reacción se agita y enfría a 40-45°C. durante dos horas. El polímero se separa por filtración y se lava con agua destilada y alcohol etílico acuoso caliente, y se seca a 70-75°C. Se obtienen 460 partes de polímero de peso molecular 76.000 (por el método del Ejemplo 1).
410. Una mezcla de polímero rectificada durante 6 horas en un aparato soxhlet, con agua caliente, acusa una pérdida de peso del 1%. El contenido de alcohol polivinílico combinado del polímero (averiguado por análisis del nitrógeno) es 27,7%. El polímero después de molerlo es un polvo blanco puro fácilmente soluble en los disolventes de uso corriente en la filatura en húmedo o en seco.

420. El polímero, disuelto en formamida dimetífica e hilado en húmedo en un baño coagulante de glicerol a 145°C., proporciona un hilo con una admisión de tinte del 50% empleando el baño de tinción del Ejemplo 2, a 85°C. El hilo análogamente preparado partiendo de poli-acrilonitrilo, acusó una admisión correspondiente de tinte del 6%.

EJEMPLO 8 -

425. Se repite el procedimiento continuo del Ejemplo 3, empleando 700 partes de acrilonitrilo en la primera mezcla, en lugar de las 1.250 partes empleadas en el Ejemplo 3, y añadiendo luego acrilonitrilo a razón de 1.000 partes por hora, en lugar de las 1.450 partes por hora del mismo Ejemplo. El polímero seco obtenido es un polvo blan-
- 430.



co desmenuzable, tiene una proporción de 21% de alcohol polivinílico (basado en el análisis del nitrógeno) y un peso molecular de 50.000-55.000 (por el método del Ejemplo 1).

435. EJEMPLO 9 -

Se mezclan, para formar una solución como se describe en el Ejemplo 2, 288 partes del polímero finamente dividido del Ejemplo 8 y 912 partes de formamida dimetánica.

440. Se hila la solución así formada y los hilos se tratan luego como en el Ejemplo, 2, excepto que se estiran a 7 veces su longitud primitiva, a 130°C., y se contraen el 10% a 140°C.

445. Los hilos obtenidos son brillantes, de sección transversal en forma de "hueso de perro", con cargas máximas de aproximadamente 2,9 g./denier y elongaciones de 12,2% a la rotura. Los hilos se tiñen fácilmente con tintes de tina, directos y acetatos solubles en agua para rayon, por ejemplo se consigue una admisión excelente tiñendo con Verde Jade Caledón XNS (C.I. 1.101) o Azul Durindone 4BC (C.I. 1184) a 70-80°C. durante hora y media, Azul Durazol 2RS (C.I. 533), Rojo Durazol 2BS (C.I. 278) o Azul Coomassie BLS (C.I. 833) a 95°C. durante el mismo tiempo.

455. EJEMPLO 10 -

460. Se calienta a 45°C. una solución de 45 partes de éter metílico de celulosa en 3.000 partes de agua destilada y 20 partes de ácido acético al 6% y se añaden con agitación durante dos minutos, soluciones de 4 partes de persulfato amónico en 50 partes de agua destilada y 8 par-



- tes de meta-bisulfito sódico en 50 partes de agua destilada. A la solución se le añaden 240 partes de acrilonitrilo, la temperatura aumenta hasta 55°C. por el calor de polimerización y la mezcla se agita a 45-55°C. A continuación se agita la mezcla de reacción durante una hora, mientras se enfría a 45°C. El polímero se separa por filtración y se lava repetidamente con agua destilada fría para eliminar el éter metílico de celulosa que no haya reaccionado, y seguidamente, con acetona. El polímero, después de secarlo a 70°C., molerlo y tamizarlo a través de una tela metálica de 80 mallas, es un polvo blanco con la contextura de la harina. Se obtienen 200 partes de polímero con un peso molecular de 74.000 (por el método del Ejemplo 1) que contiene el 14% de éter metílico de celulosa combinado (calculado por el análisis del nitrógeno).
- 465.
- 470.
- 475.

EJEMPLO 11 -

- Una solución para filatura, al 17%, preparada con el polímero del Ejemplo 10, prácticamente como se describe en el Ejemplo 2, tiene una viscosidad de 66 poises a 125°C. comprobada por el método de la "caída de bola". La solución se guarda durante 48 horas a 50°C. aproximadamente y a continuación se filtra y se hila en glicerol a 140-150°C. empleando una boquilla de platino de 60-0,100, una corriente de solución de 6,3 g./minuto con una tensión de 170 gramos y una velocidad de devanado de 60 m/minuto (relación de estiraje 4,15 x). Las bobinas de hebra hilada se lavan durante la noche en agua caliente en circulación, se secan en frío y se retuercen una espira por pulgada de torcido Z, y luego se contraen el 10% a 175°C. a través de una ranura caliente. El hilo resultante
- 480.
- 485.
- 490.



495. tiene un denier de 179 y cargas máximas 2,7 g./denier (en seco) con una extensión de 13,5%, y de 3,2 g./denier (en húmedo) con una extensión de 14,5%, siendo su contracción en agua hirviendo, de 5,8%. La admisión de tinte empleando el baño de tinción del Ejemplo 2, es del 61% después de una hora a 100°C. y de 39% después de hora y media a 85°C. El hilo se tiñe también en tono azul oscuro a 80°C., utilizando un tinte de tina o de reducción, del tipo del Azul Durindone 4BC, C.I. nº 1184.
500. La hebra de control se prepara con una solución que contenga 15% de poliacrilonitrilo de peso molecular 102.400 y después de hilada de modo análogo resiste una tensión de 220 gramos en el baño arrollándose a la velocidad de 5,85 m/minuto. Después del lavado, secado, calibrado y retorcido corrientes, se contrae el 10% a 175°C. para obtener una hebra con un denier de 206 y cargas máximas de 4,2 g./denier (en seco) con una extensión del 18% y de 3,9 g./denier (en húmedo) y una extensión de 18,5%. Esta hebra se tiñe del mismo modo empleado para la anterior y,
510. empleando el baño de teñido del Ejemplo 2, acusa cifras de admisión de tinte del 15% después de una hora a 100°C. y de 6% después de una hora y media a 85°C.; empleando Azul Durindone 4BC C.I. nº 1184, a 80°C., solamente se tiñe en grado muy reducido.
515. EJEMPLO 12 - Se mezclan soluciones de 5,6 partes de persulfato amónico en 25 partes de agua destilada, de 11,2 partes de meta-bisulfito sódico en 25 partes de agua destilada, y de 4 partes de acetato sódico cristalino en 10 partes de agua destilada, con 3.000 partes de agua destilada que contengan 3 partes de sulfato cetil-sódico, du-
- 520.



- 25
- rante dos minutos. Se añaden 80 partes de metacrilato 2-dimetil-4-dioxol-anilmetílico y la mezcla se agita a 45-50°C. durante dos horas al cabo de cuyo tiempo la polimerización del ester metacrílico es prácticamente completa. Se agitan durante dos minutos en esa mezcla otras
525. soluciones de 8 partes de persulfato amónico en 50 partes de agua destilada, de 16 partes de meta-bisulfito sódico en 100 partes de agua destilada y de 20 partes de acetato sódico en 50 partes de agua destilada y además, 256 partes de acrilonitrilo. La temperatura de la mezcla se eleva a 73°C. durante 15 minutos. A continuación se agita la mezcla durante una hora, se enfría a 60°C. y se filtra, y el polímero se lava con agua destilada caliente y se seca a 70-75°C. Se obtienen 285 partes de polímero. Una
530. muestra de éste rectificada en un aparato soxhlet durante 20 horas con acetona caliente (el polímero de metacrilato 2-dimetil-4-dioxolanil metílico es soluble en acetona) acusa una pérdida de peso del 2%. El contenido de polimetacrilato combinado de esta muestra rectificada con acetona, es de 19% (calculado por análisis del nitrógeno). El peso molecular del polímero (por el método del Ejemplo 1) es de 81.000.
- 535.
- 540.

EJEMPLO 13 -

- Una solución para filatura, al 20%, del polímero del Ejemplo 12 se filtra previamente y se hila en un baño de glicerol a 145°C. empleando una boquilla o hilera de platino de 60/0,100 mm. con un rendimiento de la bomba de 6,3 g./minuto, una tensión de 150-190 g. y una velocidad de arrollamiento de 51 m/minuto (relación de estiraje 4,2 x). La hebra después de lavada, secada y contraída el
- 545.
- 550.

201596

- 20 -



555. 10% a 175°C. tiene un denier de 190-210, una carga máxima en seco de 2,9-4,0 g/denier con una extensión de 12-16% y una contracción del 10% en agua hirviendo. La admisión, empleando el baño de teñido del Ejemplo 2, es del 30% después de una hora a 100°C.

560. La hebra de control preparada con poliacrilonitrilo de peso molecular 100.000 e hilada de modo análogo, después de una contracción del 10% a 175°C., tiene un denier de 180-190, y una carga máxima en seco de 4,2 g/denier con una extensión de 11-15% y una contracción del 4% en agua hirviendo. La admisión de tinte para esta hebra, empleando el mismo tinte es de 15% al cabo de una hora a 100°C.

EJEMPLO 14 -

565. Agitando a 50°C. se disuelven 130 partes de acetato polivinílico en una mezcla de 1.000 partes de agua, 1.750 partes de alcohol metílico y 100 partes de ácido sulfúrico al 0,5%. Se añaden con agitación durante dos minutos, soluciones de 3 partes de persulfato amónico en 25 partes de agua destilada, y de 1,5 partes de meta-bisulfito sódico en 25 partes de agua destilada, y a continuación 300 partes de acrilonitrilo. La temperatura de la mezcla se eleva a 66°C. durante 45 minutos. El producto se separa por filtración, y el polímero se lava con alcohol metílico caliente, agua y acetona. El polímero se separa del polímero de acetato vinílico sin combinar por rectificación con acetato de metilo en un aparato soxhlet. El polímero, después de la rectificación contiene el 11% de acetato polivinílico combinado. El peso molecular del polímero (calculado por el método del Ejemplo 1) es de

570.

575.

580.



45.000.

EJEMPLO 15 -

585. Se disuelven 180 partes de alcohol polivinílico de viscosidad elevada (Elvanol Grade 32-70) en 320 partes de alcohol etílico y 4.000 partes de agua destilada, calentando y agitando a 50-60°C. Esta solución se enfría a 20-25°C. y se añade gradualmente con agitación, durante una hora, una solución de 150 partes de sulfato sódico anhidro en 3.000 partes de ácido sulfúrico al 0,1%. A
590. continuación se calienta la solución a 35°C. y se añaden una solución de 10 partes de persulfato amónico en 200 partes de agua y otra de 10 partes de meta-bisulfito sódico en 200 partes de agua, con agitación. A continuación se añaden a la mezcla 900 partes de acrilonitrilo. La
595. polimerización se realiza casi inmediatamente y la temperatura de la mezcla de reacción se eleva a 65°C. La mezcla se agita y se deja enfriar a 45-50°C. durante una hora, luego se filtra y el polímero se lava con agua destilada fría hasta hacer desaparecer todas las sales inorgánicas
600. y, prácticamente, el alcohol polivinílico sin reaccionar. Se seca a 70-80°C. y se recogen 910 gramos. Contiene 14,6% de alcohol polivinílico, calculados por el análisis del nitrógeno, y tiene un peso molecular de 55.000 comprobado por la medición de la viscosidad.
605. En 500 partes de formamida dimetífica se disuelven 25 partes de este polímero ramificado que contiene 14,6% en peso de alcohol polivinílico, en 500 partes de formamida dimetífica, agitando primero a 20-25°C. para formar una pasta, y calentando luego a 105-110°C. La
610. solución se vierte luego gradualmente en una solución enérgi-



615. camente agitada de etanol acuoso caliente, constituida por 400 partes de alcohol etílico en 1.600 partes de agua. El polímero precipitado se aísla por filtración y, por trituración, se mele hasta un tamaño de partículas finas en presencia de etanol acuoso caliente al 50% (en el que el alcohol polivinílico Grade 32-70 es soluble) y el polímero se aísla por filtración. Esta operación de molido se repite dos veces y el polímero tratado se lava en el filtro con etanol acuoso caliente al 50%. El contenido de alcohol polivinílico del polímero seco, averiguado por el análisis del nitrógeno, es del 14%, o sea, solo ligeramente menos que el del polímero primitivo.

EJEMPLO 16 -

625. Con 918 partes de formamida dimetílica, se transforman en pasta 282 partes del polímero del Ejemplo 15 y luego se calientan para formar una solución, como se describe en el Ejemplo 2.

630. La solución así preparada se hila en seco como se indica en el Ejemplo 2, y los hilos se tratan estirándolos a distintas proporciones de estiraje, desde 5 x a 17 x, a través de una ranura caliente calentada a 145°C. Los hilos estirados se contraen luego el 10% a través de la ranura, en este caso a 165°C. Los hilos así obtenidos se tiñen a 85°C. en el baño de tinción del Ejemplo 2 y acusan admisiones de tinte comprendidas entre 37% y 42%. Las muestras teñidas a 100°C. acusan admisiones de tinte de 76% a 66%. Una muestra de este hilo teñida con un tinte de tina, Azul Durindone 4BC (C.I. 1.184) (a 80°C. durante 45 minutos, empleando ácido nítrico como oxidante) proporciona un color azul intenso, mientras que las fibras no
- 635.
- 640.

201596



modificadas de poliacrilonitrilo dan un matiz azul "pastel" pálido. Las cargas máximas del hilo son de 1,6 a 3,2 g./denier con extensiones de 9,0 a 18,8% en la rotura.

EJEMPLO 17 -

645.

A una solución de 5 partes de polímero de metacrilato 4-dioxolanil-metílico en 150 partes de formamida dimetífica a 80°C. se le añaden 0,5 partes de azo-bis-isobutironitrilo y 20 partes de acrilonitrilo, La mezcla se agita a 75-80°C. durante 18 horas y luego se vierte en

650.

500 partes de agua, y el polímero se separa por filtración y lavado con agua. El polímero se extrae luego con acetona caliente (en la que es soluble el polímero de metacrilato 4-dioxolanil-metílico) y se seca a 70-80°C. El polímero obtenido contiene el 17% de polímero de metacrilato 4-

655.

dioxolanil-metílico, determinado por el análisis del nitrógeno.

EJEMPLO 18 -

660.

Se disuelven 20 partes de óxido de polietileno (fabricado por la General Metallúrgica Co. de los EE.UU., con el nombre de Carbowax Grade 1.540) en 250 partes de ácido acético acuoso al 0,08%, agitando a 45°C. Se añaden sucesivamente solución de persulfato amónico (0,26 parte en 5 partes de agua destilada) y solución de meta-bisulfito sódico (0,52 parte en 5 partes de agua destilada) y 26

665.

partes de acrilonitrilo, La temperatura de la mezcla aumenta, a causa del calor de polimerización, a 55°C. y la polimerización prosigue hasta completarse, agitando a 45-55°C. durante dos horas. La mezcla de reacción presenta la forma de una emulsión, y el producto se separa añadiendo

670.

solución acuosa de cloruro sódico, filtrando y lavando con

201596



agua hasta eliminar las sales inorgánicas y el óxido de polietileno sin combinar. El polímero contiene 5,4% de óxido de polietileno determinado por el análisis del nitrógeno.

675. EJEMPLO 19 -

- Se prepara, como se describe en el Ejemplo 2, una solución al 13,5% en formamida simétrica, de un polímero ramificado (de peso molecular 140.000 y con un contenido de 23% de alcohol polivinílico) obtenido polimerizando, del modo general descrito en el Ejemplo 1, 200 partes de acrilonitrilo en una solución acuosa que contenga 60 partes de alcohol polivinílico (fabricado por E.I. DuPont de Nemours y Co. con el nombre de Elvanol Grade 52-22) y se comprueba que tiene una viscosidad de 129 poises a 125°C., medida por el método de "caísa de bola". La solución se hila dentro de las cuatro horas siguientes a su preparación, filtrándose a través de una bujía filtro cubierta con un paño, a 80-100°C. y haciéndola pasar por una bomba rotativa a una boquilla o hilera de 60-0,100 mm. tipo viscosa, a la velocidad de 6,1 g/minuto. La boquilla está sumergida en un baño de glicerol a 140-145°C., y los filamentos coagulados atraviesan 56 centímetros de líquido del baño y se encarretan en una bobina a 53,68 m/minuto (relación de estiraje 3,7 x). La hebra se tensa en el baño en puntos situados a 25,4 y 250,8 centímetros de la cara de la boquilla, sometiéndola a 160 g. Luego se lava en agua caliente en circulación, durante seis horas, y se contrae el 10% a 175°C. El denier de esta hebra contraída es 193 y su carga máxima, 2,5 g./denier con una elongación de 12,3%. Después de media hora de permanencia en agua hir-
- 680.
- 685.
- 690.
- 695.
- 700.

201596

25 ENE



viendo, se comprueba que se ha contraído el 7,3%. La admisión de tinte, utilizando el baño de teñido del Ejemplo 2, es de 70% al cabo de una hora a 100°C.

EJEMPLO 20 -

705. Se prepara, como se describe en el Ejemplo 2, una solución al 14% en formamida dimetífica, de un polímero ramificado (de peso molecular 109.000 y un contenido del 25% de alcohol polivinílico) obtenido polimerizando del modo general descrito en el Ejemplo 1, 448 partes de
710. acrilonitrilo en una solución acuosa que contenga 128 partes de alcohol polivinílico (fabricado por E.I. DuPont de Nemours y Co. con el nombre de Elvanol Grade 32-70) y se comprueba que tiene una viscosidad de 294 poises a 125°C. determinada por el método de "caída de bola". Se
715. filtra y se hila en glicerol a 140-145°C., con un caudal de la bomba de 6,3 g./minuto; el recorrido de la hebra en el baño es de 55,88 cm. y la tensión, de 120 gramos. La velocidad de devanado es de 49,10 m/minuto (relación de estiraje 3,4 x). Esta hebra después de lavarse durante
720. la noche con agua caliente en circulación y de secarse en frío, se calibra y retuerce una espira por pulgada de torcido Z, y luego se contrae el 10% a 175°C. para dar un denier de 230 y una carga máxima de 2,6 g./denier con una extensión de 14,3%. La admisión de tinte de esta hebra
725. (empleando el baño de tinción del Ejemplo 2) después de una hora a 100°C., es de 86% y al cabo de una hora y media a 85°C. es de 64%.

- La misma solución, hilada de modo análogo, pero con una tensión de 2,5 gramos y con una velocidad de arrollamiento de 18,75 m/minuto, después de lavarla, secarla,
- 730.



201596

calibrarla y retorcerla, puede estirarse 13 x a 175°C. hasta un denier de 49 y una carga máxima de 3,9 g./denier con una extensión de 6,6%. Esta hebra se tiñe durante una hora y media a 85°C. empleando el baño de teñido del Ejemplo 2, y acusa una admisión de tinte del 67%.

735.

EJEMPLO 21 -

Se disuelven 4,5 partes de pirolidona polivinílica en 50 partes de agua fría y se añade una solución de 20 partes de sulfato magnésico en 55 partes de ácido sulfúrico acuoso al 0,05%. La solución se calienta a 45°C. y se añaden, con agitación 0,2 parte de persulfato amónico en 5 partes de agua, y 0,4 parte de meta-bisulfito sódico en 5 partes de agua. A continuación se añaden 16 partes de acrilonitrilo, y la polimerización se realiza como en el Ejemplo 1. El producto se aísla por filtración, y se lava con agua caliente hasta eliminar las sales inorgánicas, y luego se seca a 70-80°C. Se obtienen 18 partes de polímero ramificado, con un peso molecular de 61.000 en formamida dimetílica, y un contenido de pirolidona polivinílica del 16,4% determinado por el análisis del nitrógeno.

740.

745.

750.

EJEMPLO 22 -

Una solución al 15% del polímero ramificado del Ejemplo 21 en formamida dimetílica, se hila a través de una boquilla de 60/0,1 mm. a 80°C. y con un gasto de 8,9 g/minuto en el interior de agua a 65°C. con un recorrido de 17,78 cm. a través del baño y una velocidad de arrollamiento de 28,67 m/minuto. La hebra se lava durante la noche en agua caliente en circulación, se seca en frío hasta el estado húmedo y se estira el 400% a la velocidad

755.

760.

201596

- 27 -

25



de 3,05 m/minuto con la placa a la temperatura de 175°C. La hebra estirada tiene un denier de 153, una carga máxima en seco de 1,1 g./denier y una elongación en seco de 9,6%.

765. EJEMPLO 23 -

Se disuelven 335 partes de gelatina de tipo medicinal, en 1800 partes de agua, calentando a 60°C. Se añaden, con agitación, 480 partes de alcohol etílico y luego una solución de 600 partes de sulfato sódico en

770. 2.100 partes de ácido sulfúrico al 0,2%. La temperatura de la mezcla se eleva a 45°C. y se añaden una solución de 10 partes de persulfato amónico en 60 partes de agua y otra de 20 partes de meta-bisulfito sódico en 60 partes de agua, durante dos minutos y luego 1.340 partes de acri-

775. lonitrilo. Se desarrolla una reacción exotérmica gradual, elevándose la temperatura de la mezcla a 63°C., que se mantiene durante una hora por caldeo exterior. El producto se separa por filtración y se lava con agua caliente hasta eliminar las sales inorgánicas. El rendimiento, después del secado, es de 1.050 partes, con un peso molecular de 85.000 determinado por medición de la viscosidad. El producto contiene el 13,7% de gelatina combinada (por análisis del nitrógeno) y es completamente soluble en formamida dimetánica.

785. EJEMPLO 24 -

Se transforman en pasta, con 966 partes de formamida dimetánica, 234 partes del polímero ramificado de gelatina del Ejemplo 23, y se calienta para obtener una solución al 19,5%, del modo descrito en el Ejemplo 4. La solución así obtenida se hila en seco como se indica en el

790.



25 ENE

Ejemplo 2, para obtener un hilo de 10 filamentos, que se lava con agua hasta arrastrar prácticamente todo el disolvente, se conjunta para formar una hebra de 30 filamentos y se retuerce cuatro espiras por pulgada de torcido Z.

795. La hebra se estira en estado húmedo a 145°C. hasta siete veces su longitud primitiva y se contrae el 10% a 165°C.

La hebra así preparada es lustrosa, de color pajizo y tiene una sección transversal en forma de "hueso de perro". Su carga máxima a la rotura es de 3,4 g./denier con una elongación de 14,1%.

800.

La admisión de tinte, empleando Azul Coomassie BLS y Verde Caledon XNS, como se describe en el Ejemplo 9, es de 31% y 10%, respectivamente, frente al 2% aproximadamente para la hebra corriente de poliacrilonitrilo.

805. EJEMPLO 25 -

Una solución al 18% del polímero ramificado de gelatina preparado como se describe en el Ejemplo 24, en formamida dimetánica, se filtra a través de una bujía filtrante a 100°C. y se hila a través de una boquilla de 40/01 mm. con un gasto de la bomba de 38 g./minuto y una temperatura de 100-103°C. en agua a 88°C. y con un recorrido de 1,22 metros a través del baño y con una velocidad de arrollamiento de 87, 23 m/minuto, con una tensión de 45 gramos.

810. La hebra se lava en agua caliente en circulación durante la noche, se escurre y seca continuamente a 145-150°C. de temperatura del rodillo. Se estira desde este rodillo el 4.70% y se contrae el 10% a 175°C., empleando una placa ranurada.

815.

El denier final del hilo es de 213, la carga máxima de 2,2 g./denier con una elongación de 10,1% y la contracción después de media hora en agua hirviendo es nula.

820.



La admisión de tinte empleando Azul Coomassie BLS al 3%, después de una hora a 95°C. y una relación de líquido de 50:1, es de 96%.

EJEMPLO 26 - Se polimerizan 60 partes de metacrilamida

825. en 540 partes de agua, agitando durante dos horas a 70-80°C con 0,9 parte de persulfato amónico. El producto se obtiene con el rendimiento teórico y tiene una relación de viscosidad específica a la concentración de 0,5% en agua a concentración

830. 25°C., de 0,116. La solución acuosa de polímero se agita con 160 partes de alcohol etílico y 2.150 partes de ácido sulfúrico al 0,05% y la mezcla se calienta a 45-50°C. Se añaden, con agitación, durante dos minutos, 2,2 partes

835. de persulfato amónico en 10 partes de agua y 4,4 partes de meta-bisulfito sódico en 20 partes de agua, y luego 220 partes de monómero de acrilonitrilo. El producto se separa como antes se describió y proporciona 245 partes de peso molecular 48.000, que contienen el 15% de polimetacrilamida combinada y perfectamente soluble en formamida dimetílica.

840. EJEMPLO 27 -

Se agita y calienta a 50°C. una mezcla de 200 partes de dispersión acuosa de metacrilato poli- β -etoxietílico (que contiene 67 partes de polímero), 1.075 partes de ácido sulfúrico al 0,05% y 1,7 partes de sulfato cetil-sódico y se añaden durante dos minutos 1,5 partes de persulfato amónico en 10 partes de agua y 3 partes de meta-bisulfito sódico en 10 partes de agua. A esta mezcla se le añaden, con agitación, 150 partes de acrilonitrilo.

845. Casi inmediatamente la polimerización eleva la temperatura a 80-82°C. La mezcla se agita durante media hora y a con-

850.



855. continuación se separa el producto del modo antes descrito, obteniéndose 205 partes de polímero con un peso molecular de 73.000 y que contiene 17,5% de polímero de metacrilato β -etoxi-etílico químicamente combinado, y 15% del mismo sin combinar. El producto es soluble en formamida dimetílica.

EJEMPLO 28 -

860. Se prepara una solución al 21% del polímero obtenido como se describe en el Ejemplo 27, transformándolo en pasta a la temperatura ambiente con formamida dimetílica y calentando a 110°C., continuándose la calefacción durante media hora. La solución se conserva 18 horas a 50°C. y luego se filtra a 100-110°C. a través de una bujía filtrante. A continuación se expulsa a razón de 18,6 g./

865. minuto a través de una boquilla de 60/0,1 mm. a 90°C. en un baño de glicerol a 145°C. La hebra se sumerge en el baño un trayecto de 1,22 metros y desde el baño y entre dos guías se conduce a un sistema torno/calandra, que gira a una velocidad periférica de 19,20 m/minuto. En este

870. sistema se arrollan 8 espiras de la hebra y ésta se trata con agua fría. Desde el torno la hebra se conduce a una bobina de arrollamiento en la que se recoge. La tensión impuesta a la hebra, medida entre el baño y el torno, es de 5 gramos.

875. La hebra se lava durante la noche con agua caliente en movimiento y, después de escurrir el exceso de ésta, se estira aquella a través de una ranura en una placa caliente de 30,5 cm. de largo, a 160°C. primero a una velocidad de 3,81 m/minuto y con una proporción de estiraje de 6 x, y luego a una velocidad de 6,10 m/minuto y una

880.



relación de estiraje de 1,25 x. La hebra resultante se contrae el 10% a 140°C. y a 15,25 m/minuto empleando el mismo método de calefacción.

885. Esta hebra tiene un denier de 240, una carga máxima de 1,5 g./denier y una elongación de 9,3% con una contracción de 4,7% después de media hora en agua hirviendo. La admisión de tinte, después de inmersión durante una hora en el baño de tinción del Ejemplo 2 a 85°C. es de 94%. Una muestra de la misma hebra se rectifica hasta peso constante por el método soxhlet durante 20 horas para eliminar el polímero no combinado y la hebra resultante tiene un denier de 244 y una carga máxima de 2,0, g./denier con una elongación de 12%. La cifra de admisión de tinte, empleando las mismas condiciones que para la hebra sin rectificar, es de 93%.
- 895.

EJEMPLO 29 -

900. Una mezcla de 100 partes de polvo de cloruro polivinílico, 400 partes de acrilonitrilo y 1.500 partes de monoclorobenceno se calienta a 70-75°C. para obtener una solución homogénea. A continuación se añaden 2,5 partes de azo-di-isobutiro-nitrilo. Una reacción exotérmica aumenta la temperatura a 102°C. El polímero se agita y se deja enfriar a 70-75°C. durante media hora y se aísla vertiéndolo en alcohol etílico filtrando el polímero y lavándolo con alcohol etílico. El producto seco (360 partes) tiene un peso molecular de 46.000. Una mezcla rectificada en el aparato soxhlet con bicloruro de etileno durante 20 horas pierde el 18% de su peso. El polímero rectificado contiene el 11% de cloruro polivinílico combinado.
- 905.
- 910.

EJEMPLO 30 -

- Una solución al 25% del polímero sin rectificar del Ejemplo 29 en formamida dimetífica, se transforma en pasta a la temperatura ambiente y calentando a 110°C. Se filtra a través de un filtro de bujía a 100°C. La solución se hila luego a través de una boquilla de 60/01 mm. con un gasto de la bomba de 18,6 g./minuto (la temperatura de la solución en el filamento a 51 mm. de la boquilla es de 91°C) en glicerol a 140°C. La hebra se sumerge en el baño a una distancia de 1,22 metros. La tensión se ejerce por guías situadas en el baño; la tensión medida de la hebra es de 35 gramos. Desde el baño, la hebra se enrolla varias veces alrededor de un sistema torno-calandra de separación que gira a una velocidad periférica de 36,60 m/minuto. Desde este sistema se lleva la hebra a una bobina de arrollamiento, en la que se recoge.

- La hebra, después de lavarse durante la noche en agua caliente, se escurre y seca continuamente sobre un sistema de rodillos separadores a 85°C. y con una velocidad de 3,05 m/minuto. Después de cuatro pasos por este sistema, la hebra se lleva a través de una ranura de una placa caliente a 145°C. y de 30,48 cm. de longitud, y se estira el 300%.

- Las propiedades de la hebra estirada resultante, son: denier 533; carga máxima (en seco), 0,67 g/denier; elongación a la rotura (en seco) 7,7% y contracción después de media hora de permanencia en agua hirviendo, 17,1%.

La admisión de tinte, empleando el baño de tinción del Ejemplo 28 es de 66,6%.

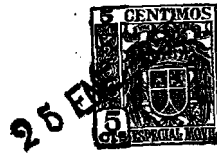
940. EJEMPLO 31 - Se prepara una pasta de almidón o fécula,



- mezclando 40 partes de almidón o fécula de maíz con 100 partes de agua fría, y añadiendo esta mezcla a 700 partes de agua hirviendo. Se obtiene una solución uniforme de almidón o fécula, que luego se enfría a 25°C. Se añade una solución de 100 partes de sulfato magnésico en 450 partes de ácido sulfúrico al 0,05%, gradualmente, y la mezcla se calienta a 45°C. Se añaden con agitación, soluciones de 3 partes de persulfato amónico y de otras tantas de meta-bisulfito sódico en 20 partes de agua cada una, y luego 200 partes de acrilonitrilo. Una enérgica reacción exotérmica eleva la temperatura a 85°C. y la mezcla de polimerización se agita y se enfría a 70°C. durante media hora. A continuación se separa el polímero por filtración, se lava con agua caliente y se seca a 70°C. Se obtienen 225 partes de polímero que contiene el 15% de almidón o fécula (por análisis del nitrógeno). Una solución de polímero al 1% en tiocianato potásico acuoso al 60% tiene una viscosidad a 40°C. de 2,95 centistokes. Una solución al 5% de polímero en tiocianato cálcico acuoso al 50%, es adecuada para la filatura en húmedo.
- 945.
- 950.
- 955.
- 960.

EJEMPLO 32 -

- Se disuelven por agitación, a 20°C, 8 partes de ester metílico de almidón en 150 partes de agua y se añade una solución de 50 partes de sulfato magnésico en 215 partes de ácido sulfúrico al 0,05%. La mezcla se calienta luego a 45°C. y se añaden con agitación 0,4 parte de persulfato amónico y meta-bisulfito sódico en 5 partes de agua y, a continuación, 40 partes de acrilonitrilo. La mezcla se agita a 40-60°C. durante cuatro horas y el producto se separa por filtración y lavado con agua ca-
- 965.
- 970.



975. liente. Se obtienen 43 partes de polímero con una proporción de 14% de éter de almidón combinado. El polímero es soluble en solución acuosa de tiocianato cálcico; una solución al 12% en tiocianato cálcico acuoso al 50% es adecuada para la filatura. Una solución al 16% del polímero en formamida dimetílica tiene una viscosidad adecuada para la filatura en húmedo, a 100-125°C.

- N O T A -

980. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que los procedimientos anteriormente indicados son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Patente presentada en Inglaterra con fecha 26 de Enero de 1951, nº 2.039 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE FIBRAS ARTIFICIALES"; caracterizándose por lo siguiente:

995. 1º - Procedimiento para la obtención de fibras artificiales, caracterizado por utilizarse polímeros ramificados de acrilonitrilo susceptibles de prepararse polimerizando acrilonitrilo en presencia de cantidades apreciables de sustancias de peso molecular elevado.

1000. 2º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1, caracterizado porque las sustancias de peso molecular elevado que se emplean son las que tienen un peso molecular superior a 1.000 y pueden experimentar



la combinación química con cadenas crecientes de polímero de acrilonitrilo.

1005. 3º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque las sustancias de peso molecular elevado son solubles en agua.

4º - Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la sustancia de peso molecular elevado que se emplea es un alcohol polivinílico.

1010. 5º - Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la cantidad de sustancia de peso molecular elevado que se incorpora en el polímero ramificado es de 5% a 40%, con preferencia de 10% a 30% con respecto al peso del polímero ramificado.

1015. 6º - Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se copolimerizan con el acrilonitrilo otras sustancias monómeras polimerizables, preferentemente en proporciones reducidas, tal como no superiores al 15% en peso.

1020. 7º - Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se utilizan polímeros de acrilonitrilo preparados por un proceso que comprende el polimerizar el acrilonitrilo en presencia de sustancias de peso molecular elevado.

1025. 8º - Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por la preparación de estructuras moldeadas y, especialmente, filamentos, fibras, hebras y similares de longitud mayor o menor, que comprenden o están constituidas por los polímeros ramifi-

1030.

201596

- 36 -



cados de acrilonitrilo especificados en las mencionadas reivindicaciones.

1035. 9º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 8, caracterizado porque las estructuras mencionadas se han teñido, por ejemplo, con tintes de tina o reducción, directos, dispersados ácidos o al acetato, solubles en agua.

1040. 10º - Procedimiento para la obtención de fibras artificiales; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria, que consta de treinta y seis hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 25 ENE. 1952
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,
P.P. de J. GÓMEZ ACEBO y MODET

