

207886

21



PATENTE DE INVENCION

**MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**

Br. 5.842/52 & c.

MEMORIA DESCRIPTIVA **207886**

SOBRE:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SOLUCIONES DE POLI-  
ACRILONITRILLO, DESTINADAS A LA FABRICACION DE HILOS  
ARTIFICIALES".

SOLICITANTES: COURTAULDS, LTD., entidad inglesa, residen-  
tes en: 16, St. Martin's-le-Grand, LONDRES,  
Inglaterra.

- Este invento se refiere a soluciones de poliacri-  
lonitrilo y a la obtención, partiendo de las mismas, de  
artículos moldeados tales como hilos, fibras, filamentos,  
fibras cortas, cintas, películas y similares, a continua-  
5. ción denominadas, en general, "hilos". La denominación  
"poliacrilonitrilo" se utiliza en esta Memoria, para incluir  
polímeros sencillos de acrilonitrilo, y copolímeros que  
contengan por lo menos el 80% de acrilonitrilo en la molé-  
10. cula, junto con hasta el 20% de uno o más compuestos dis-  
tintos polimerizables, tales como el estireno, el acrilato

de metilo y el acetato de vinilo.

La Memoria de la Patente Inglesa N<sup>o</sup> 459.596, describe un procedimiento para obtener soluciones de compuestos de polivinilo, entre ellos el poliacrilonitrilo, en el que el polímero se disuelve en soluciones acuosas saturadas o casi saturadas de sales, tales como 15. thiocianatos metálicos, susceptibles de formar soluciones de por lo menos el 50% de concentración, a temperaturas ordinarias. Se indica que las soluciones son útiles para 20. la obtención de hilos, para cuyo objeto el polímero puede re-precipitarse por medio de agua, soluciones salinas y ácidos diluídos y similares.

La Memoria de la Patente Inglesa N<sup>o</sup> 672.775, describe la producción de hilos de poliacrilonitrilo en la que soluciones salinas concentradas, tales como las 25. descritas en la Solicitud de la Patente Inglesa mencionada N<sup>o</sup> 459.596, se utilizan como soluciones de filatura, y el baño coagulante es un baño acuoso a una temperatura no superior a  $\pm 10^{\circ}\text{C}$ ., con preferencia entre  $-15^{\circ}\text{C}$ . y  $\pm 10^{\circ}\text{C}$ . 30. En dichas propuestas anteriores para el uso de soluciones acuosas de thiocianatos metálicos como disolventes, ha sido necesario emplear soluciones salinas concentradas, pero ni aún de este modo pueden disolverse todos los polímeros de acrilonitrilo, para formar soluciones de fila- 35. tura.

El objeto de este invento es proporcionar un medio disolvente para el poliacrilonitrilo, que sea de aplicación más general.

De acuerdo con este invento, el medio disolvente para el poliacrilonitrilo está constituido por una mez- 40.



45. cla disolvente formada esencialmente por agua, por lo menos un líquido alifático en ella miscible, y que contenga no más de 6 átomos de carbono y un grupo hidroxilo alcohólico en su molécula, y por lo menos una sal altamente soluble en agua, escogida de los tiocianatos de metales alcalinos, o alcalino térreos o de amonio, o de guanidina; del bromuro lítico, del ioduro líquido o sódico o del cloruro de cinc, constituyendo al menos dicha sal el 35% en peso de la mezcla disolvente.
50. Así, pues, este invento comprende una solución de un polímero de acrilonitrilo que contenga en la molécula del polímero no menos del 80% en peso de acrilonitrilo, en una mezcla disolvente constituida esencialmente por agua, por lo menos un líquido alifático miscible en ésta
55. y que en su molécula no contenga más de 6 átomos de carbono y un grupo hidroxilo alcohólico, y por lo menos una sal altamente soluble en agua, escogida de entre los tiocianatos de metales alcalinos, o alcalino térreos, o de amonio, o de guanidina, del bromuro lítico, del ioduro lítico o sódico y del cloruro de cinc; constituyendo dicha
60. sal, el 35% en peso, por lo menos, de la mezcla disolvente.
- La relación entre el peso del agua y el peso del líquido alifático en la mezcla disolvente, es con preferencia del orden de 2:1 a 1:4.
65. Como ejemplos de líquidos adecuados que contengan un grupo hidroxilo alcohólico, pueden citarse los alcoholes metílico y etílico, el éter monometílico y el glicol etilénico, el éter monometílico del glicol etilénico, el alcohol diacetona, y el lactato etílico (que contiene el grupo
70. -CH(OH)- .



Como ejemplos de tiocianatos de metales alcalinos y alcalino térreos que pueden usarse en este invento, es posible citar el tiocianato de sodio, el de calcio y el de litio, siendo preferible el primero, para el cual el líquido preferido es el alcohol metílico.

75.

Con objeto de preparar la solución de poliacrilonitrilo, puede ser necesario calentar las mezclas disolventes para dar lugar a la disolución del polímero; se prefiere no usar temperaturas elevadas, por ejemplo del orden de 100 a 120°C. a fin de evitar la posible hidrólisis del polímero.

80.

Las soluciones de acuerdo con este invento pueden transformarse en hilos por expulsión de las mismas en agua. El agua, si se desea, puede enfriarse hasta una temperatura que no exceda de +10°C., como se describe en la Memoria de la Patente inglesa N<sup>o</sup> 572.775 antes mencionada; sin embargo, el empleo de baños coagulantes especialmente refrigerados, no es esencial, y las soluciones a que este invento se refiere pueden hilarse fácilmente en agua a temperaturas corrientes, o sea, de 15 a 25°C. Este invento comprende además la obtención de hilos de poliacrilonitrilo por filatura de soluciones de acuerdo con este invento en el seno de masas de agua, con preferencia a temperaturas corrientes.

85.

90.

El empleo de soluciones salinas acuosas que contengan líquidos alcohólicos de acuerdo con este invento, como medio disolvente para el poliacrilonitrilo proporciona un considerable aumento en la solubilidad del polímero con una reducción correspondiente de la concentración de la solución salina necesaria para disolver el polímero. Además,

95.

100.



muchos productos de poliacrilonitrilo que son insolubles en determinadas soluciones salinas acuosas concentradas, pueden disolverse fácilmente en soluciones acuosas alcohólicas o soluciones acuosas lactato etílicas de la misma sal.

105.

Este invento se aclara por los ejemplos siguientes en los que todas las partes y porcentajes son en peso.

EJEMPLO 1 -

Se disolvieron 15% de un copolímero de 90% de acrilonitrilo y 10% de acrilato metílico, peso molecular aproximado 100.000, en una solución constituida por 35% de tiocianato sódico disuelto en 65% de una mezcla de 20 partes de agua y 80 partes de alcohol metílico para formar una solución de filatura adecuada para hilarse en agua.

115.

Las concentraciones mínimas para hilar en agua el mismo copolímero disuelto en los disolventes separados, eran las siguientes:

- (a) 50% de tiocianato sódico en agua, y
- (b) 58% de tiocianato sódico en alcohol metílico.

120.

EJEMPLO 2 -

Empleando tiocianato cálcico en lugar de tiocianato sódico como se indica en el Ejemplo 1, se disolvieron 12 partes del mismo copolímero en una solución al 45% de tiocianato cálcico en una mezcla de una parte de agua y 2,8 partes de alcohol metílico. La solución era adecuada para hilar en agua, mientras que una solución al 65% de tiocianato cálcico en agua, representa la mínima concentración acuosa de la sal, para la filatura en agua.

130.

EJEMPLO 3 -

Se disolvieron 10 partes del copolímero empleado en el Ejemplo 1, en la mezcla siguiente, para obtener una solución de filatura.

135.           45% de tiocianato sódico  
               33% de agua, y  
               22% de alcohol de acetona.

EJEMPLO 4 -

140.           Para formar una solución de filatura se disolvieron 12 partes del copolímero usado en el Ejemplo 1, en 100 partes de la mezcla siguiente:

              45% de tiocianato sódico,  
               30% de agua, y  
               25% de éter monoetílico de glicol etilénico.

145.           EJEMPLO 5 -

              Para formar una solución de filatura adecuada para hilarse en agua fría, se disolvieron 15 partes de un copolímero de 95% de acrilonitrilo y 5% de acrilato metílico, peso molecular 100.000 aproximadamente, en 100 partes de una solución de 45% de tiocianato sódico en una mezcla de 3 partes de agua y 2 partes de lactato etílico.

EJEMPLO 6 -

155.           El copolímero usado en el Ejemplo 5, era insoluble en soluciones acuosas de bromuro lítico, independientemente de la concentración de la solución. Un 12% de copolímero se disolvió fácilmente en una solución de 50% de bromuro lítico en una mezcla de 3 partes de agua y 4 partes de alcohol metílico.

160.           EJEMPLO 7 -   El copolímero empleado en el Ejemplo 5,



era insoluble en soluciones acuosas de ioduro lítico, independientemente de la concentración de las mismas; en una mezcla de 2 partes de agua y 3 partes de alcohol etílico, se disolvió un 10% de copolímero.

165. EJEMPLO 8 -

El copolímero empleado en el Ejemplo 5, era insoluble en soluciones acuosas de ioduro sódico, independientemente de la concentración de éstas. En una solución de 55% de ioduro sódico en una mezcla de partes iguales de agua y alcohol diacetona, se disolvió el 10% del copolímero.

170.

EJEMPLO 9 -

En una solución de 65% de tiocianato de guanidina en una mezcla de 2 partes de agua y 1 parte de alcohol metílico, se disolvió el 8% de un copolímero de 94% de acrilonitrilo y 6% de acrilato metílico, peso molecular 100.000 aproximadamente.

175.

EJEMPLO 10 -

En una solución de 60% de tiocianato amónico en 3 partes de agua y 1 parte de alcohol diacetona, se disolvió un 10% del copolímero usado en el Ejemplo 9.

180.

EJEMPLO 11 -

En una solución de 55% de tiocianato amónico en una mezcla en partes iguales de agua y lactato etílico, se disolvió un 10% del copolímero usado en el Ejemplo 9.

185.

EJEMPLO 12 -

En una solución que contenía 48% de cloruro de cinc, 28% de agua y 24% de alcohol metílico, se disolvió un 10% del copolímero empleado en el Ejemplo 9.

190.

EJEMPLO 13 - En una solución que contenía 45% de cloruro

21 FEB. 1953



de cinc, 10% de agua, 20% de alcohol metílico y 25% de lactato etílico, se disolvió un 10% del copolímero usado en el Ejemplo 9.

EJEMPLO 14 -

195. En una mezcla de 27,5 partes de agua, 27,5 partes de alcohol metílico y 45 partes de tiocianato sódico, enfriada a  $-8^{\circ}\text{C}$ . se disolvieron 15 partes del copolímero utilizado en el Ejemplo 9. La mezcla pastosa obtenida se conservó a  $35^{\circ}\text{C}$ . hasta que la solución fué completa. Esta,
200. a  $20^{\circ}\text{C}$ ., se expulsó, a través de una boquilla de 28 orificios de 0,076 mm. de diámetro al interior de un baño de agua destilada, a  $20^{\circ}\text{C}$ . Las fibras resultantes se retiraron del baño a una velocidad de 8 m. por minuto, se lavaron en agua a  $20^{\circ}\text{C}$ ., se tensaron 900% en agua a  $98^{\circ}\text{C}$ .,
205. se secaron en una devanadera calentada de avance del hilo, y se recogieron en una máquina de bobinar de campanas, en forma de hilo torcido.

El hilo obtenido era brillante y tenía una resistencia a la tensión de 2,73 gramos/denier en seco, y una

210. extensibilidad de 11,4%.

EJEMPLO 15 -

- Se preparó una solución de filatura que se expulsó, y el hilo resultante se lavó y tensó como se describe en el Ejemplo 14. El hilo tensado se trató a continuación con un aceite anti-estático, se secó en una devanadera secadora, y luego se dejó aflojar durante su paso a través de una ranura de un bloque metálico calentado a  $350^{\circ}\text{C}$ .
- 215.

- El hilo obtenido en este Ejemplo presentaba las siguientes propiedades como fibra:
- 220.

21 FEB. 1952



Denier . . . . .	100
Resistencia a la tensión . . . . .	2,04 gramos/denier
Extensibilidad . . . . .	13,1%

EJEMPLO 16 -

225.

Una solución preparada como se describe en el Ejemplo 14 se expulsó a través de una boquilla de 28 orificios de 0,076 mm. al interior de una masa de agua mantenida a una temperatura comprendida entre 0 y +5°C. Las fibras obtenidas se lavaron con agua fría y se estiraron

230.

el 900% en agua a 98°C. Las fibras se secaron a continuación en una devanadera calentada por vapor y se recogieron en una máquina de bobinar de campanas, en forma de hilo torcido.

Las propiedades de la fibra obtenida, fueron:

235.

Resistencia a la tensión . . . . .	2,2 gramos/denier
Extensibilidad . . . . .	8%

EJEMPLO 17 -

Se repitió el procedimiento descrito en el Ejemplo 16, pero en este caso el hilo se lavó con agua a 20°C., antes del estirado, y el hilo secado, se dejó aflojar por paso a través de un bloque calentado, como se describe en el Ejemplo 15.

240.

Las propiedades de la fibra obtenida fueron las siguientes:

245.

Resistencia a la tensión . . . . .	2,05 gramos/denier
Extensibilidad . . . . .	12,0%

EJEMPLO 18 - Una solución preparada como se describe en el Ejemplo 14, se expulsó como se indica en el mismo Ejemplo, con solamente las variaciones siguientes:



250. (a) La velocidad de extracción fué de 5 m. por minuto, y

(b) La tensión o estiraje fué de 750% y se realizó en agua a 96°C.

Las propiedades de la fibra obtenida, fueron:

- 255. Denier . . . . . 2,45
- Resistencia a la tensión . . . . 3,17 gramos/denier
- Extensibilidad . . . . . 21,2%

EJEMPLO 19 -

Se repitió el procedimiento descrito en el

260. Ejemplo 18, con solo una variación: la de realizarse un estiraje de 1.350% en vapor a 100°C. El empleo de vapor permitió un grado superior de estiraje y la obtención de una mayor resistencia a la tensión que los obtenidos empleando agua caliente, como indican las propiedades de

265. la fibra obtenida, que fueron las siguientes:

- Denier . . . . . 1,46
- Resistencia a la tensión . . . . 4,67 gramos/denier
- Extensibilidad . . . . . 18,1%.

- N O T A -

270. 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

275. se hace constar que el invento corresponde a una Patente presentada en Inglaterra con fecha 6 de Marzo de 1952, Nº 5.842, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento es por



280. lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España de: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE SOLUCIONES DE POLIACRILONITRILLO, DESTINADAS A LA FABRICACIÓN DE HILOS ARTIFICIALES"; caracterizándose por lo siguiente:

285. 1º - Procedimiento para la obtención de soluciones de poliacrilonitrilo, destinadas a la fabricación de hilos artificiales, caracterizado porque el polímero de acrilonitrilo contiene en su molécula no menos del 80% en peso de acrilonitrilo en una mezcla disolvente constituida esencialmente por agua, por uno o más líquidos alifáticos miscibles con ella y que no contienen en la molécula más de 6 átomos de carbono y un grupo hidroxilo alcohólico, y por una o más sales altamente solubles en agua, escogidas de los tiocianatos de metales alcalinos, de los tiocianatos de metales alcalino térreos, del tiocianato amónico, del tiocianato de guanidina, del bromuro de litio, del ioduro de litio, del ioduro sódico y del cloruro de cinc, constituyendo la sal o sales, por lo menos, el 35% en peso de la mezcla disolvente.

290. 2º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1, caracterizado porque la relación entre el peso del agua y el peso del líquido alifático es del orden de 2:1 a 1:4.

295. 3º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la sal es el tiocianato sódico.

300. 4º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1, 2 o 3, caracterizado porque el líquido alifático es el alcohol metílico.

305. 5º - Procedimiento, según lo especificado en



21 FEB

310. cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por comprender el expulsar en un baño de agua una solución según se ha mencionado.

6º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 5, caracterizado porque el baño de agua se mantiene a una temperatura de 15 a 25°C.

7º - Procedimiento para la obtención de soluciones de poliacrilonitrilo, destinadas a la fabricación de hilos artificiales; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria, que consta de doce hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

320.

Madrid, 21 FEB 1958

COURTAULDS, LTD.,

P.P. de J. GOMEZ ACEBO y CA