



PATENTE DE INVENCIÓN

Your Case 25829/D-157

254304

254304

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento perfeccionado para la obtención de hilados de polímeros de acrilonitrilo".

=====

Solicitante: THE CHEMSTRAND CORPORATION, entidad norteamericana, residente en Decatur, Alabama, EE.UU. de A.

=====

Esta invención se relaciona con el hilado de polímeros de acrilonitrilo para la formación de filamentos u objetos similares con aquéllos. Más concretamente, se refiere la invención a un proceso perfeccionado para el hilado de polímeros de acrilonitrilo, en virtud del cual se obtienen artículos



254304

modelados tales como filamentos, fibras y similares, sustancialmente libres de huecos, con una superficie, suave y un aspecto altamente lustroso, poseyendo además unas excelentes propiedades físicas.

5. Por "polímero de acrilonitrilo" se entiende de poliacrilonitrilo, copolímeros y terpolímeros de acrilonitrilo, así como mezclas de poliacrilonitrilo y copolímeros de acrilonitrilo con otros materiales mono-olefínicos polimerizables. En general, un polímero
10. de mezcla monomérica, del que el acrilonitrilo representa por lo menos un 70% por peso del contenido polimerizable, es útil en la práctica de la presente invención. Además del poliacrilonitrilo, otros copolímeros útiles son aquellos que contienen un 30% o más
15. de acrilonitrilo y un 1% o más de otros monómeros mono-olefínicos. Entre otros monómeros adecuados figuran el acetato de vinilo y otros ésteres vinilos de ácidos monocarboxílicos, cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo y otros haluros de vinilo, fumarato
20. de dimetilo y otros ésteres dialquilos de ácido fumárico, maleato de metilo y otros ésteres dialquilos de ácidos, maleico, acrilato de metilo y otros ésteres alquilos de ácido acrílico, estireno y otros hidrocarburos aromáticos sustituidos con vinilo, metacrilato
25. de metilo y otros ésteres alquilos de compuestos con anillos nitrogenados heterocíclicos sustituidos con vinilo metacrílicos, tales como las imidazolas de vinilo, etc., las vinilpiridinas sustituidas con alquilos, el cloroacetato de vinilo, el cloroacetato de



254304

alilo, el cloroacetato de metililo, el éter de alilglicidilo, el éter de metililglicidilo, el ftalato de alilglicidilo y los correspondientes ésteres de otros ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo y otros monómeros monocolefínicos copolimerizables con el acrilonitrilo.

Muchos de los monómeros más fácilmente asequibles para la polimerización con acrilonitrilo forman copolímeros que no reaccionan con las materias colorantes, siendo por consiguiente imposibles o difíciles de teñir mediante las técnicas convencionales. En consecuencia, esos copolímeros no coloreables formadores de fibras, pueden ser mezclados con polímeros o copolímeros que sean más coloreables en razón a su estructura física o a la presencia de grupos funcionales que reaccionen químicamente con el material colorante, con lo que dicho material colorante queda permanentemente ligado al polímero de una manera que proporcione resistencia a los procedimientos ordinarios de lavado y limpieza en seco. Entre los polímeros mezclables adecuados figuran la polivinilpiridina, polímeros de vinilpiridina, sustituidos con alquilos, polímeros de otros compuestos N-heterocíclicos sustituidos con vinilo, los copolímeros de los diversos compuestos N-heterocíclicos sustituidos con vinilo y otros monómeros copolimerizables, particularmente el acrilonitrilo.

De particular utilidad son las mezclas

254304



- Formadas con poliacrilonitrilo o un copolímero de más del 90% de acrilonitrilo y hasta un 10% de acetato de vinilo, y un copolímero de vinilpiridina o una vinilpiridina sustituida con alquilo y acrilonitrilo,
5. hallándose presente el citado acrilonitrilo en proporciones sustanciales, por ejemplo de un 50 a un 80%, para proporcionar resistencia al calor y a los disolventes, y una sustancial proporción de la vinilpiridina o derivado de la misma para dar receptividad a
10. la mezcla a los colorantes ácidos. De particular utilidad con las mezclas de copolímeros con un 90 a un 95% de acrilonitrilo y un 2 a un 10% de acetato de vinilo y suficiente copolímero de un 10 a un 70% de acrilonitrilo y un 30 a un 90% de vinilpiridina para
15. producir una composición mezclada con un total de un 3 a un 6% por peso de vinilpiridina.

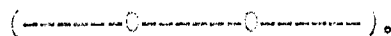
- Los polímeros indicados últimamente pueden prepararse mediante cualesquiera procedimientos convencionales de polimerización, tales como los métodos de polimerización de masa, métodos de polimerización de soluciones o métodos de emulsión acuosa. La polimerización es catalizada normalmente por conocidos catalizadores y se lleva a cabo con equipo generalmente usado en el arte. Sin embargo, la práctica preferente utiliza la polimerización de suspensiones en la que el polímero se prepara en forma firmemente dividida para uso inmediato en las operaciones de fabricación de fibras. La preferente polimerización de suspensiones puede utilizar procedimientos por cargas,
- 20.
- 25.



254304

en los que los monómeros son cargados con un medio acuoso que contenga el catalizador y los agentes auxiliares necesarios. El método más deseable implica el procedimiento semicontinuo, en el que el reactor de polimerización que contiene el medio acuoso es cargado gradualmente con los monómeros deseados durante el curso de la reacción. También pueden emplearse métodos enteramente continuos que incluyen la adición gradual de monómeros y la continua retirada de polímero.

La polimerización se cataliza por medio de cualquier compuesto peróxido soluble en agua, por ejemplo las sales solubles en agua de potasio, sodio y otras, de ácidos peróxidos, el peróxido sódico, el peróxido de hidrógeno, el perborato sódico, las sales sódicas de otros ácidos peróxidos, y cualquier otro compuesto soluble en agua que contenga un grupo peróxido,



Es posible una amplia variación en la cantidad del compuesto peróxido, por ejemplo, puede emplearse de un 0,1 a un 3,0% por peso del monómero polimerizable. El catalizador puede ser cargado al comienzo de la reacción o puede añadirse continuamente o incrementarse a lo largo de la reacción a fin de mantener una concentración más uniforme de catalizador en la masa reactiva. Este último método es preferible porque tiende a dar mayor uniformidad al polímero resultante en sus propiedades químicas y físicas.



254804

- Aunque la distribución uniforme de los reactivos por la masa reactiva puede lograrse mediante vigorosa agitación, es generalmente conveniente promover la uniforme distribución de aquéllos mediante el empleo de agentes humedecedores inertes o estabilizadores de emulsión. Entre los reactivos adecuados para este fin están las sales solubles en agua de ácidos grasos, tales como el oleato sódico y el estearato potásico, mezclas de sales de ácidos grasos solubles en agua, tales como los jabones ordinarios preparados mediante la saponificación de aceites animales y vegetales, los "jabones amidos" tales como sales de trietanolamina y dodeciletilamina, sales de ácidos resínicos y mezclas de las mismas, las sales solubles en agua de semi-ésteres de ácido sulfónico y alcoholes alifáticos de cadena larga, hidrocarburos sulfonados, tales como los sulfonatos de alquil-arilo, y cualquier otro de una amplia variedad de agentes humedecedores, que son en general compuestos orgánicos que contienen radicales hidrofóbicos o hidrofílicos. La cantidad de agente emulsificante dependerá del particular agente que se elija, de la proporción de monómero a emplear y de las condiciones de polimerización. Un general, sin embargo, puede emplearse de un 0,1 a un 1, por peso de los monómeros.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

Las polimerizaciones de emulsiones se llevan a cabo preferiblemente en vasijas de vidrio o revestidas de vidrio que se hallan provistas de



254304

un dispositivo para agitar el contenido. Generalmente los dispositivos renovadores giratorios son los más eficaces para asegurar el íntimo contacto de los reactivos, aunque pueden emplearse satisfactoriamente otros métodos, por ejemplo mediante el balanceo y volteo de los reactores. El equipo de polimerización generalmente usado es común en el arte y la adaptación de un tipo particular de aparato a la reacción perseguida se encuentra dentro de los conocimientos de cualquier entendido en la materia.

Los métodos óptimos de polimerización para la preparación de polímeros de acrilonitrilo formadores de fibras implican el uso de reguladores de polimerización para evitar la formación de unidades polímeras de excesivo peso molecular. Son reguladores adecuados los mercaptanos de alquilo y arilo, el tetracloruro de carbono, el cloroformo, el ditioglicidol y los alcoholes. Los reguladores pueden emplearse en cantidades que varían del 0,001 al 2%, basado en el peso del monómero a polimerizar.

El polímero con el que se producen los filamentos de acuerdo con la presente invención tiene viscosidades específicas comprendidas entre 0,10 y 0,40. El valor de la viscosidad específica, tal como se emplea aquí, se representa por la fórmula:

$$\eta_{sp} = \frac{\text{Tiempo de flujo de soluciones polímeras en segund.} - 1}{\text{Tiempo de flujo del disolvente en segundos}}$$

Las determinaciones de la viscosidad de las soluciones polímeras y del disolvente se efectúan

254304



dejando pasar dichas soluciones mediante la gravedad, a 25°C a través de un tubo capilar para viscosidades. En las determinaciones, una solución polímera fué empleada que contenía 0,1 gramo del polímero disuelto en 100 ml de N,N-dimetilformamida. Los polímeros más eficientes para la preparación de filamentos son los de propiedades físicas y químicas uniformes y de peso molecular relativamente elevado. Los polímeros deben tener pesos moleculares de 10.000 y preferiblemente entre 25.000 y 150.000.

En vista de las elevadas viscosidades en estado de fusión y sensibilidad térmica de los polímeros de acrilonitrilo, los filamentos de estos polímeros se forman disolviendo los mismos en un adecuado disolvente y separando luego éste de una corriente de la solución para formar con ella filamentos. Comercialmente, los filamentos de los polímeros de acrilonitrilo se preparan mediante el proceso de hilado en seco o mediante el proceso de hilado húmedo. La técnica específica elegida es ordinariamente la que proporciona un equilibrio óptimo entre las propiedades de la hilaza, los aspectos económicos de la técnica en cuestión y otras consideraciones. Existen ventajas y desventajas asociadas al empleo de cada proceso. Por ejemplo, el hilado seco tiene la ventaja de conseguirse unas mayores velocidades de hilados a las obtenibles con el proceso de hilado húmedo. Además, puede tolerarse un superior porcentaje de sólidos en la solución usada en el hilado seco, en comparación



9 DIC. 1959

254304

- con el que puede emplearse en el hilado húmedo, ya que, entre otras cosas, la solución es hilada a temperaturas relativamente elevadas. Desgraciadamente, los mejores disolventes para los polímeros de acrilonitrilo no son lo volátiles que sería de desear para su uso en el proceso de hilado seco, en el que el disolvente se separa mediante evaporación al aire o un gas inerte adecuado. En vista del hecho de que por lo menos un 75% del disolvente es separado en forma de gas en el proceso de hilado seco, han de aplicarse grandes cantidades de calor a la solución hiladora y a los filamentos hilados para facilitar la separación de tal cantidad de disolvente dentro de un tiempo razonable. Las cantidades de calor así requeridas pueden afectar adversamente a las propiedades de los filamentos producidos, particularmente por lo que respecta al calor.

Ahora se ha descubierto un método para la fabricación de filamentos de polímeros de acrilonitrilo, con el que se combinan ciertos aspectos deseables de ambos procesos de hilado seco y húmedo en una forma muy favorable, siempre que los filamentos sean elaborados mediante las fases de la presente invención tal como se describe seguidamente.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso de fabricación de objetos modelados, tales como filamentos, de polímeros de acrilonitrilo que exhiben unas propiedades de hilaza considerablemente mejoradas. Más adelante irán apareciendo

254304



otros objetos de la invención.

- En general, esos objetos se consiguen de acuerdo con la invención mediante la continua expulsión de una solución de polímero de acrilonitrilo a través de un orificio de un órgano de hilar dispuesto en aire u otro medio gaseoso inerte y dirigiendo de manera continua la corriente así formada de la solución a través de una larga distancia por el medio, en el que sólo una pequeña cantidad del disolvente es evaporada al medio ambiente en forma de gas y luego a un líquido que obliga al polímero a precipitar y a un extractivo del disolvente, tal como un baño coagulante acuoso, en el que el filamento es coagulado y se produce una sustancial separación del disolvente en forma líquida. Durante su desplazamiento desde el órgano de hilar al medio usado para retirar el filamento del baño coagulante, se aplica un considerable estirado, por ejemplo superior a una vez pero sin llegar al punto en que se rompe el filamento, a fin de adelgazarlo. Después de pasado a través del baño coagulante, se dirige el filamento continuamente a través de un segundo baño acuoso en el que se separa más disolvente del filamento coagulado, aplicándose a éste un nuevo estirado para orientar las moléculas poliméricas. El estirado de orientación puede efectuarse antes o después de que se lave del filamento el disolvente residual. Después de esta operación, se permite al filamento relajarse de modo continuo bajo una pequeña tensión en un líquido caliente
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

254304



o atmosférica que sea caliente, secándose luego también de manera continua.

5. Para mejor entender la invención, se hará referencia al adjunto dibujo, que forma parte de la presente solicitud.

10. De ese dibujo, la figura 1 es una vista en proyección vertical, parcialmente en sección, que muestra una disposición de aparato del tipo que puede emplearse para llevar a cabo el proceso de la presente invención.

La figura 2 es una vista esquemática que muestra los filamentos producidos, secándose en un dispositivo de secado diferente.

15. Y la figura 3 es una relación ordenada de los pasos de manipulación que pueden emplearse para llevar a cabo la invención.

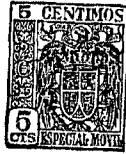
20. Con referencia a la figura 1, se pasa una solución regulable en agua, que comprende un polímero de acrilonitrilo y un disolvente del mismo, a presión, desde un depósito de suministro (no mostrado) a través del conducto 10 y desde él a través de un filtro de sebo de vela 11, en el que se separan partículas y materiales extraños sin disolver en la solución. Ordinariamente se utilizan bombas de engranaje para dosificar la solución a través del filtro 11.

25. Hasta el conjunto de órgano de hilar 12, montado y situado de tal manera que la cara 13 del órgano de hilar se halla horizontalmente dispuesta a lo largo de un plano sustancialmente paralelo a la superficie

254304



- superior del líquido coagulante 14 contenido en un recipiente o baño de hilar 15, descubierto. Se expulsase la solución a través de una serie de orificios del órgano de hilar, formando un haz de filamentos 16
5. que se dirige sustancialmente en forma vertical descendente pasando por debajo de la guía 17 dispuesta en dicho recipiente 15, en el que se halla dispuesta una segunda guía 18, de manera que los filamentos que pasan bajo ella previamente lo hacen por el líquido 14 en una distancia preestablecida, a fin de coagular la solución en el grado que se desee. El recipiente 15 recibe líquido 14 nuevo a través de la tubería 20 (cuyo líquido puede ser agua simplemente o conteniendo una deseable cantidad de disolvente) y
10. lo desaloja por la tubería 21.
15. Los filamentos son retirados mediante el empleo del rodillo 22 positivamente accionado u otro dispositivo para avanzar hilos, cuya velocidad periférica esté sincronizada con la velocidad de expulsión de la solución, de manera que durante el desplazamiento de los filamentos entre el órgano de hilar y los rodillos, aquéllos sean adelgazados considerablemente, hasta el punto en que se produce la rotura del filamento. Después de pasar alrededor del rodillo 22 y
20. del rodillo loco 23, se dirigen los filamentos al segundo recipiente de hilar 24, que contiene un líquido 25. Este recipiente recibe líquido nuevo por la tubería 26, desalojándose por la tubería 27. Aunque es perfectamente posible emplear tres o más recipientes,
- 25.



1959

254304

sólo se han ilustrado y descrito dos en interés de una mayor sencillez. Antes de que los filamentos salgan del segundo recipiente 24 y sean dirigidos alrededor de un grupo de rodillos positivamente accionados, identificados por los números 28 y 30, se hacen pasar bajo las guías 31 y 32. La velocidad periférica de los rodillos 28 y 30 puede ajustarse de tal manera que pueda aplicarse un estirado predeterminado a los filamentos 16 durante su desplazamiento por el segundo recipiente 24.

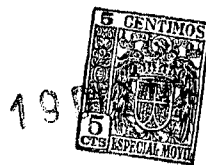
Al rodillo 28 se le aplica un líquido lavador, agua caliente por ejemplo, desde un pulverizador o ducha 33, cuyo líquido se recoge en el recipiente bandeja 34. Como se comprenderá, la operación de lavado puede efectuarse en más de un momento del proceso y mediante el empleo de otros dispositivos de lavado conocidos. Después de abandonar los cilindros 28 y 30, se dirigen los filamentos a través de un tercer recipiente 35 haciéndolos pasar bajo las guías 36 y 37. El líquido 38 de este recipiente es normalmente agua a elevada temperatura. Se retira a los filamentos de este recipiente por medio de un rodillo accionado 40 y el rodillo loco 41, accionados a una velocidad periférica inferior a la de los rodillos 28 y 30, de manera que se permita a los filamentos relajarse en forma sensiblemente completa y contraerse así durante su desplazamiento por el recipiente 35. Este recipiente recibe agua nueva por la tubería de entrada 42, desalojándose por la tubería

254304¹



- de salida 43. Se comprenderá que es posible emplear otros medios equivalentes para permitir la contracción o relajación de los filamentos. Por ejemplo, pueden dirigirse éstos alrededor de un rodillo o rodillos empujados y llevarse progresivamente desde el extremo que tiene la mayor circunferencia al que tiene la menor, hallándose sumergidos los rodillos en un líquido o recibiendo la aplicación de él. Después de la operación de relajación, se pasan los filamentos a través de un líquido para baño de acabado 44 contenido en la vasija 45 y compuesto de un agente lubricante o análogo tratamiento beneficioso. Después de ser retirados los filamentos del líquido 44, se secan; según se ilustra en la figura 1, los filamentos son dirigidos de manera continua alrededor de un par de tambores de secado accionados 46 y 47, calentados interiormente con vapor. Seguidamente, se someten los filamentos a operaciones adicionales, tales como rizado, corte, agrupándose luego en forma de fibra corta o de hebra, filamento continuo, hilaza o estopa.

- De acuerdo con una segunda materialización del invento, relativa a la operación de secado según se ilustra en la figura 2, después de ser estirados y lavados los filamentos, son depositados por medio del distribuidor oscilante 48 o análogo dispositivo de guía sobre una cinta sin fin en movimiento 50 (de manera zigzagueante) que pasa a través de una cámara de secado 51 en la que se dirige aire u otro



254304

- adecuado que secador caliente sobre los filamentos.
- En este dispositivo los filamentos son secados de manera continua en condiciones exactas de tensión.
- Una ventaja de este dispositivo consiste en que se permite relajarse a los filamentos, el tiempo que se secan, operaciones que se llevan a cabo en una sola fase. Naturalmente, es posible secar los filamentos sin ejercer sobre ellos tensión alguna, mediante el empleo de otros dispositivos de secado. Por ejemplo, pueden secarse adecuadamente mediante su transporte y suspensión por una corriente de aire.

- En la figura 3 se ofrece una relación ordenada de una serie de fases de manipulación aquí empleadas. Según puede verse en ella, se hace pasar por un órgano de hilar una solución de hilado al aire para formar un haz de filamentos que se coagulan y estiran en un primer baño. Desde este baño pasan los filamentos a través de un segundo baño donde son estirados, siguiendo luego a un tercer baño en el que se permite a los filamentos relajarse. Los filamentos pueden llevarse para liberarlos de disolventes antes o después de que hayan sido estirados en el segundo baño. Después de la operación de relajamiento, puede dirigirse a través de un baño que contenga un material para acabado si se desea, secándose seguidamente en un secador. También se pueden retirar los filamentos si así se desea. Finalmente se les reduce al tamaño de hebras y se enpaquetan o bien se agrupan en forma de filamentos continuos en un adecuado



254304

dispositivo de recogida.

En general, la solución hiladora puede prepararse calentando y removiendo una resaca de polímero de acrilonitrilo finamente dividido del tipo antes descrito, con un disolvente adecuado hasta que el polímero quede disuelto. En cierto modo la elección de disolvente está influenciada por el particular polímero que se escoge. Ciertos materiales tales como la *N,N*-dimetilformamida, butirrolactona, sulfoxido de dimetilo, *N,N*-dimetilacetamida, carbonato de etileno, soluciones concentradas de ciertas sales inorgánicas solubles en agua, tales como el cloruro de cinc, el cloruro de calcio, el bromuro de litio, el bromuro de cesio, el tiocianato de sodio, el tiocianato de cinc, etc., y similares, son particularmente adecuados. El porcentaje de polímero basado en el peso de la solución dependerá del polímero y disolvente determinados que se empleen, así como de la temperatura a que se hila el polímero. Es conveniente emplear una solución que contenga un elevado porcentaje de polímero, por razones evidentes. Una ventaja de la presente invención es el hecho de que se pueden emplear temperaturas mucho más elevadas que de ordinario se usan en el hilado húmedo. De aquí que se pueda emplear un mayor porcentaje de polímero en la solución satisfactoriamente. La solución hiladora puede mantenerse antes y durante la expulsión a temperaturas de unos 20 a 130°C.

Como la viscosidad de la solución de polí-



254304

- nero de acrilonitrilo varía directamente con su temperatura, puede aprovecharse la ventaja de emplear las elevadas temperaturas de hilado permitidas por el presente proceso, con el resultado de requerirse
5. unas bajas presiones de expulsión para un determinado porcentaje de polímero. Normalmente, la temperatura de la solución polimérica para un satisfactorio hilado húmedo debe correlacionarse estrechamente con la temperatura del baño coagulante. Para hilar la
10. solución de polímero de acrilonitrilo mediante el método de hilado húmedo, es preciso evitar unas elevadas temperaturas en el baño coagulante, puesto que tales temperaturas reducen considerablemente la eficiencia de extracción del disolvente a un punto en que no es
15. posible o factible utilizar la ventaja de hilar una solución que contenga un elevado porcentaje de polímero.

El órgano de hilar usado de acuerdo con la presente invención puede ser del tipo generalmente empleado en la operación de hilado seco. En el presente proceso los filamentos pueden recibir un considerable adelgazamiento inmediatamente después de la

20. expulsión de la solución. Este adelgazamiento inicial de los filamentos recientemente hilados se conoce por estirado a chorro, cuya intensidad guarda relación con el grado de atesamiento dividido por el grado de expulsión. Una importante variable en cualquier proceso de hilado es el diámetro del orificio u orificios del órgano de hilar. Bajo ciertos aspectos prácticos,

25.



254304

- es siempre conveniente emplear el mayor diámetro compatible con un buen hilado. Aumentando el tamaño de los orificios, la filtración de la solución hiladora reviste menos importancia y el número de cambios del órgano de hilar debidos a obstrucciones del mismo, queda reducido. En la presente invención se pueden emplear orificios con diámetros relativamente grandes. Esto, en términos prácticos, significa una reducción en el costo de las operaciones. Entre otros beneficios derivados del empleo de grandes orificios, están unas superiores velocidades de hilado y la mejora de las propiedades físicas mediante el adelgazamiento de los filamentos que pueden conseguirse. En el hilado húmedo esto no es posible porque el máximo estirado a chorro que puede aplicarse a los filamentos recientemente hilados es ordinariamente inferior a dos veces y en muchos casos es inferior a una vez debido a la condición anisotrópica de los filamentos normalmente hilados en húmedo. Por otra parte, debido a la estructura relativamente isotrópica de los filamentos de la presente invención, es posible estirar el filamento recientemente hilado en un grado de hasta 15 veces, siendo preferible un estirado de por lo menos tres veces. Es decir, que la primera velocidad lineal de atesamiento puede ser hasta de 15 veces la velocidad de expulsión del polímero. Disponiendo el órgano de hilar por encima del baño coagulante es posible alcanzar velocidades de hilado tan elevadas como de 1.000 a 1500 pies por minuto utilizan-
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.



254304

- do aparatos con los que puede conseguirse una velocidad máxima de sólo 75 a 100 pies por minuto en el hilado húmedo normal. Además, pueden hilarse sin dificultad deniers de filamento inferiores a 1,0, mientras que 1,2 a 2,0 denier por filamento es lo mínimo que puede hilarse en el proceso ordinario de hilado húmedo. Otra ventaja del proceso presente es la posibilidad de hilar con un sólo órgano de hilar una amplia variedad de deniers de filamento. Por ejemplo,
5. pueden hilarse deniers de 0,3 hasta 22 y más aún, provistos de satisfactorias propiedades textiles, con un sólo órgano de hilar que tenga un diámetro de orificios de 0,005 pulgada. Esto significa la posibilidad de hilar convenientemente filamentos con varios deniers sin necesidad de interrumpir el trabajo para cambiar de un denier a otro.
- 10.
- 15.

- La distancia a que se dispone el órgano de hilar sobre el baño coagulante puede variar. Ordinariamente se coloca de manera que su cara esté entre
20. $\frac{1}{8}$ y $1-\frac{1}{2}$ pulgadas por encima del baño. Sin embargo se puede aumentar esta distancia teniendo la precaución de que unas corrientes de polímero adyacentes no se pongan en mutuo contacto y se adhieran. Por ejemplo, puede disponerse una celdilla a través de
25. la cual pasen coaxialmente las corrientes para reducir al mínimo cualquier perturbación de las mismas. Ordinariamente, el gas situado entre el órgano de hilar y el baño coagulante y a través del cual se desplazan las corrientes es aire, aunque puede usarse



C. 1959

54304

- cualquier otro medio gaseoso que no afecte adversamente a los filamentos. La temperatura del gas puede regularse; sin embargo, la temperatura normalmente presente durante el hilado es satisfactoria. Para la
5. obtención de mejores resultados, las variables del hilado deben correlacionarse de tal manera que aproximadamente un uno por ciento o menos del disolvente, basado en el peso de la solución, sea evaporado al medio gaseoso desde la corriente expulsada.
 10. Es importante que una pequeña porción del disolvente sea retirada antes de que se dirija la corriente de polímero expulsada al baño coagulante. Si no se elimina ningún disolvente en forma de gas inmediatamente después de la expulsión, como ocurre en
 15. el hilado húmedo normal, en el que el órgano de hilar se dispone en un baño coagulante, las posibilidades que presenta el material recientemente hilado de aceptar un considerable estiramiento no pueden aprovecharse. Sin embargo, eliminando una pequeña cantidad de
 20. disolvente en forma de gas de la corriente expulsada, inesperadamente se observó que los filamentos se tornan muy estirables en el baño coagulante y que son capaces de aceptar un superior estirado de orientación. Aunque la razón por la que los filamentos producidos
 25. mediante el presente proceso presentan una capacidad de alargamiento considerablemente aumentada en el baño coagulante no esté enteramente aclarada, parece que se forma una capa exterior muy delgada sobre el filamento como resultado de la evaporación del disolvente.



254304

Esta capa formada se considera que es una membrana semipermeable que tiene una capacidad de difusión extremadamente baja en comparación con la que se forma en una operación normal de hilado húmedo. Esta estructura epidérmica de baja capacidad de difusión reduce la efluencia del disolvente de los filamentos en el baño coagulante, de tal manera que los filamentos son más isotropos y pueden experimentar un considerable estirado sin roturas de los mismos.

5. Los baños coagulantes adecuados para su uso en la invención, normalmente contienen un no-disolvente tal como agua, o una mezcla de un disolvente y un no-disolvente para el polímero de acrilonitrilo. El disolvente usado en el baño coagulante es preferiblemente el mismo que se emplea en preparar la solución polímera; sin embargo, no es preciso que sea así para la puesta en práctica de esta invención. Las concentraciones de esos materiales, para la obtención de unas capacidades óptimas de hilado, son de un 100 a un 20% por peso de no-disolvente y de un 0 a un 30% por peso de disolvente. Aunque puede conseguirse un buen hilado empleando un baño coagulante compuesto esencialmente de agua, es preferible que el baño contenga un 20% a un 30% de disolvente. Sobre la base de los datos de que se dispone, los valores de temperatura del baño coagulante deben estar comprendidos preferiblemente entre -20 a +30°C.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Los filamentos pueden efectuar un desplazamiento en el baño coagulante, por ejemplo de 2 a 24



254304

pulgadas o más, mediante el empleo de las dos guías convenientemente espaciadas y de los rodillos de tracción que se ilustran en la figura 1. Entre el órgano de hilar y los rodillos de tracción se conecta a los filamentos, como queda dicho, a una operación de estirado hasta alcanzar el deseado adelgazamiento de los mismo.

Después del baño coagulante se emplea un segundo baño, en el que los filamentos reciben un estirado adicional destinado a aumentar su resistencia, así como para mejorar sus propiedades físicas. Este mejora resulta de la orientación de las moléculas polímeras a lo largo del eje del filamento. El segundo baño puede consistir simplemente en agua o bien puede tener la misma composición que el baño coagulante pero con una mayor dilución con agua. La temperatura del baño secundario se encuentra preferible entre 50 y 100°C. Pueden aplicarse estirados de 6 a 10 veces, dependiendo el grado de ellos de las propiedades que se desea dar a la hilaza.

Después del paso a través del baño coagulante y del baño o baños de estirado, puede llevarse a los filamentos, si se desea, para liberarlos de disolvente. Ellos puede hacerse pulverizando agua sobre los filamentos que se desplazan alrededor de unos rodillos positivamente accionados. El agua extrae el disolvente de los filamentos al pasar éstos gradualmente de un extremo a otro de los rodillos. Naturalmente, pueden emplearse otros medios de lavado. Además,



254304

el lavado puede llevarse a cabo antes de aplicar el estirado de orientación a los filamentos.

- La siguiente fase es importante para la adecuada práctica de la presente invención, consistiendo en someter los filamentos a suficiente temperatura a tensión baja o cero, para permitir una relajación prácticamente completa de los mismos. Ello puede hacerse preferiblemente pasando de manera continua los filamentos a través de un baño de agua mantenida a una temperatura cercana o justamente al punto de ebullición, por medio de un dispositivo impulsor de hilos que funcione a una velocidad periférica inferior a la velocidad lineal de aportación de los filamentos al baño de agua. Ordinariamente, los filamentos pueden contraerse por lo menos en un 15% y hasta un 40% de su longitud original, o más aún. Los resultados filamentosos relajados en agua caliente o hirviendo poseen elevados valores de alargamiento en comparación con los filamentos producidos de manera comparable pero sin que se les deje relajarse. Sorprendentemente, se logran los mejores valores de alargamiento sin sacrificar la tenacidad. Además, parece existir una relación inversa entre el alargamiento de los resultados filamentosos y la temperatura que éstos reciben el estirado de orientación. Es decir, para un determinado estiramiento de orientación, se obtienen filamentos con superior alargamiento generalmente cuando se emplean inferiores temperaturas de estirado.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.



254304

Después que los filamentos pueden contraerse libremente, se secan en forma convencional, lo que puede hacerse ya sea bajo tensión o sin ella. Preferiblemente, se secan los filamentos mientras se encuentran en condiciones de completa relajación, de

5. manera que reciben al mismo tiempo los tratamientos de secado y relajamiento.

Ordinariamente, los filamentos de acrilonitrilo hilados húmedamente presentan una estructura porosa o esponjosa, caracterizada por una red de muchos huecos. Para reducir el volumen de éstos, se secan los filamentos bajo tensión, por ejemplo haciéndolos pasar de manera continua alrededor de un tambor calentado o algo similar, con lo que la estructura

10. de la fibra resulta aplastada. Si no se secan las fibras bajo tensión, el producto resultante no es adecuado para fines textiles. Sin embargo, los filamentos ordinarios hilados húmedamente, aún cuando se hayan secado bajo tensión, poseen todavía un gran volumen de huecos y presentan una superficie microscópicamente almenada que comunica un aspecto deslustado o mate a los filamentos. Inesperadamente, los

15. filamentos producidos mediante esta invención, después de abandonar el baño relajador, presentan un volumen de huecos considerablemente reducido y ofrecen una superficie suave, espejada. De aquí que las desventajas que acompañan al secado bajo tensión, tales como el amarilleamiento de los filamentos cuando se someten a elevadas temperaturas locales en los tambores



254304

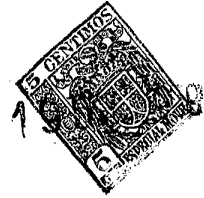
de secado y aparatos similares empleados en la operación de secado bajo tensión, pueden ser eliminadas y al mismo tiempo producir filamentos que posean un lustre superior al de los filamentos normales hilados húmedamente y secados bajo tensión.

5. Por lo que precede puede verse que el aspecto importante de la presente invención es la combinación de las operaciones de expulsar una solución de polímero de acrilonitrilo coagulable a un gas y luego a un líquido precipitador, permitiendo una relajación prácticamente completa de los filamentos así producidos después de haber recibido un considerable estirado de orientación, haciendo así posible el secar los filamentos en condiciones libres de tensión y sin embargo producirlos exentos de poros.
- 10.
- 15.

- A fin de que pueda entenderse con mayor claridad la presente invención, se ofrecen los siguientes ejemplos específicos, entendiéndose que los mismos sólo tienen ^{una} finalidad ilustrativa, no quedando limitada la invención a ellos. En los ejemplos todas las partes y porcentajes son por peso, salvo indicación en contrario.
- 20.

EjemPlo 1

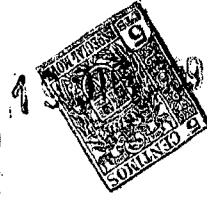
- Se preparó una solución para hilado disolviendo en N,N-dimetilacetamida una mezcla de a) un copolímero de un 97% de acrilonitrilo y un 3% de acetato de vinilo, y b) un copolímero de un 50% de acrilonitrilo y un 50% de 2-metil-5-vinilpiridina, conteniendo dicha mezcla un 6% de vinilpiridina
- 25.



254304

- basado sobre el peso total de la mezcla y teniendo una viscosidad específica de 0,12, para dar una solución con un 26% de sólidos. La solución fué expulsada a 2590 a través de un órgano de hilar conteniendo 90 orificios, cada uno de ellos de 0,005 pulgada de diámetro, en sentido descendente a través de aire por un recorrido de media pulgada y a un baño coagulante conteniendo un 50% de N,N-dimetilacetamida y un 50% de agua por volumen, a 2590. El haz de filamentos así formado fué dirigido a través de este baño en una distancia de 18 pulgadas, retirándose luego a un ritmo de 30,6 pies por minuto, estableciéndose el ritmo de retirada en relación con el ritmo de expulsión por el órgano de hilar, de manera que los filamentos queden sometidos a un grado de estirado de 0,94 entre el órgano de hilar y los elementos utilizados para retirar aquéllos del baño coagulante. Luego se pecharon los filamentos a un segundo baño de estirado mantenido a 10000 y conteniendo esencialmente un 100% de agua. Mientras se desplazaban en una distancia de 24 pulgadas en este segundo baño, iban siendo retirados los filamentos de él a un ritmo de 186 pies por minuto, de manera que se produjo un estirado de 6,5 veces aproximadamente, pasando alrededor de un par de rodillos separados en 30 a 40 vueltas, con una longitud total de filamento alrededor de ellos en un mismo momento igual a unos 120 pies. Se pulverizó agua a 50 - 8000 sobre los filamentos durante su desplazamiento alrededor de dichos rodillos
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

254304



para lavar los filamentos. Después de esta operación de lavado, se dirigieron los filamentos a un baño relajador que contenía agua a 100°C, de donde se retiraron a una velocidad de 152 pies por minuto.

- 5. Bajo estas condiciones se permitió a los filamentos contraerse en un 23%. Luego fueron pasados a través de un baño que contenía un lubricante de hilaza y luego alrededor de un tambor caliente para secado de los filamentos. Seguidamente fueron rizados, cortados en segmentos y empaquetados. Las fibras así producidas eran lustrosas y ofrecían una excelente resistencia a la abrasión, con una tenacidad de 2,5 g. por denier, un alargamiento del 26,0% y un denier de 3,1 . Se prepararon muestras adicionales de filamentos de igual manera, con la excepción de que se emplearon mezclas de polímeros con diversas viscosidades específicas para preparar soluciones para hilados dotadas de varios porcentajes de sólidos, según se indican en la Tabla 1, donde también se señalan las propiedades de las hilazas,
- 10.
- 15.
- 20.

Tabla 1.

	<u>Viscosidad</u>	<u>% de sólidos</u>	<u>Tenacidad (g/denier)</u>	<u>% alargamiento</u>
	0,16	22.0	2.79	27.0
25.	0.25	18.0	2.97	23.7
	0.29	15.5	2.97	23.5
	0.33	14.5	2.87	22.0

Por los anteriores datos puede apreciarse fácilmente la amplia variación respecto a la



254304

viscosidad específica del polímero y el porcentaje de polímero en la solución para hilado que se permite en el presente proceso.

EJEMPLO 2.

5. Se preparó una solución para hilado en N,N-dimetilacetamida conteniendo un 22% de polímero y un 0,1% de ácido sulfúrico basado en el peso de la solución. El polímero empleado fué la mezcla de polímeros usada en el ejemplo, 1 y tenía una viscosidad específica de 0,16. La solución para hilado fué expulsada a 25°C a través de un órgano de hilar que contenía 100 orificios, cada uno de ellos con un diámetro de 0,005 pulgada, a aire en una distancia de una pulgada y a un baño coagulante conteniendo un 40% de N,N-dimetilacetamida y un 60% de agua por volumen, a una temperatura de 25°C. El haz de los filamentos así formados fué retirado del baño coagulante a una velocidad de 38,4 pies por minuto, correlacionándose esa velocidad de nodo que se estirasen los filamentos 6,6 veces entre el órgano de hilar y los medios empleados para retirarlos del baño coagulante. Luego, se pasaron los filamentos a un baño de estirado mantenido a una temperatura de 100°C y conteniendo agua. Se retiraron los filamentos del segundo baño a una velocidad de 186 pies por minuto, de manera que se comunicó a los mismos un estirado adicional de 4,9 veces aproximadamente empleando un carrete avance-hilos. Se pulverizó agua sobre los filamentos durante su permanencia en el carrete para



254304

- lavarlos. Después de esta operación de lavado se relajaron los filamentos en un 5% en aire a la temperatura ambiente. Se aplicó un lubricante de hilaza en forma continua a los filamentos y luego fueron secados en condiciones exentas de tensión depositándolos sobre un transportador de cinta sin fin desplazándose a través de una cámara de secado. Los filamentos secados fueron rizados, cortados en segmentos cortos y embalados. Las fibras así producidas eran lustrosas, con una excelente resistencia a la abrasión y tenían una tenacidad de 2,7 gramos por denier y un alargamiento del 16,4%.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 3.

- Se preparó una solución para hilados en N,N-dimetilacetamida conteniendo un 13% de polímero basado en el peso de la solución. El polímero empleado era la mezcla de polímeros del ejemplo 1 y tenía una viscosidad específica de 0,16. Se expulsaron muestras de esta solución a 25, 120 y 180°C. respectivamente, a través de un órgano de hilar que contenía 40 orificios, cada uno de ellos con un diámetro de 0,005 pulgada, al aire en una distancia de 1/4 de pulgada y a un baño coagulante conteniendo un 40% de N,N-dimetilacetamida y un 60% de agua por peso y mantenido a una temperatura de 23°C. Luego se elaboraron los filamentos en fibras de hebras en la forma descrita en el ejemplo 2. Sin embargo, los filamentos recibieron un estirado al chorro de 1,3 veces y un estirado de orientación de
- 15.
- 20.
- 25.



254304

4,9 veces en el segundo baño. Las fibras así producidas eran lustrosas y ofrecían una excelente resistencia a la abrasión. Los datos textiles de esos hilados se indican en la siguiente tabla 2.

5.

TABLA 2.

	<u>Temperatura de la solución</u>	<u>Tenacidad en g/denier</u>	<u>% de alargamiento</u>
	25°C.	2.3	19.5
	120°C.	2.3	19.7
10.	180°C.	2.7	20.3

EJEMPLO 4

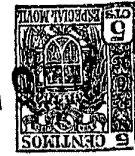
Se expulsó la solución para hilado del ejemplo 2 a través de varios órganos de hilar con orificios de diversos diámetros, según se indica en

15.

la Tabla 3. Se emplearon diversas temperaturas y concentraciones del baño coagulante, igualmente como se indica en la Tabla 3. Los filamentos así formados fueron pasados a través de aire por encima del baño en una longitud de 1/8 de pulgada y luego

20.

a través del baño. Se retiraron del baño a una velocidad tal que resultasen estirados algo menos del punto en que se producía rotura de los ramos. El máximo estirado que pudo aplicarse a los filamentos se indica en la siguiente tabla.



254304

Tabla 3

	<u>Organo de hilar</u>		<u>Baño coagulante</u>		
	<u>Orificios</u>	<u>Diámetro en pulgadas</u>	<u>Porcentajes Disolvente/agua</u>	<u>90.</u>	<u>Máximo estimado:vec.</u>
Muestra A	50	0.003	70/30	35	9.1
Muestra B	50	0.003	60/40	35	4.3
Muestra C	50	0.003	40/60	28	1.9
Muestra D	50	0.003	20/80	25	1.6
Muestra E	50	0.003	0/100	19	1.6
Muestra F	100	0.005	70/30	30	9.2
Muestra G	100	0.005	60/40	30	5.4
Muestra H	100	0.005	40/60	30	4.4
Muestra I	100	0.005	20/80	30	4.1
Muestra J	100	0.005	0/100	30	4.6
Muestra K	100	0.007	70/30	30	10.5
Muestra L	100	0.007	60/40	30	8.0
Muestra M	100	0.007	50/50	30	6.6
Muestra N	100	0.007	40/60	30	6.1
Muestra O	100	0.007	20/80	30	5.6
Muestra P	100	0.007	0/100	30	5.6
Muestra Q	100	0.009	70/30	30	15.4
Muestra R	100	0.009	60/40	30	9.6
Muestra S	100	0.009	50/50	30	8.0
Muestra T	100	0.009	40/60	30	7.3
Muestra U	100	0.009	20/80	30	6.6



49

2548

- Por los datos anteriores puede apreciarse que se tiene lugar un notable incremento en los valores de máximo estirado cuando el contenido en disolventes del baño coagulante era superior al 50%. Erán obtenibles estirados de 10 veces; a diferencia del hilado húmedo normal, donde se mantiene la relación opuesta, el máximo estirado de chorro de esta invención disminuye al aumentar las cantidades de agua en el baño coagulante y aumentaba al disminuir dichas cantidades de agua.

EFEMPLO 5.

- Se preparó una solución para hilado en N,N-dimetilacetamida conteniendo un 18% de polímero del tipo empleado en el ejemplo 1, pero con una viscosidad específica de 0,25. La solución para hilado fué expulsada a 2900 r.p.m. a través de un órgano de hilar conteniendo 40 orificios, cada uno de ellos de 0,005 pulgada, sobre aire en una distancia de 1/2 pulgada y luego a un baño coagulante conteniendo un 10% de N,N-dimetilacetamida y un 50% de agua por volúmen, a una temperatura de 27°C. Los filamentos así formados fueron estirados 1,3 veces y luego pasados a través de un segundo baño conteniendo agua a 100°C. Durante su paso a través del segundo baño, los filamentos fueron estirados 5,0 veces. Se lavaron y secaron, efectuándose esta última operación en condiciones exentas de tensión.

Se llevaron a cabo otros hilados a temperaturas de 50, 60 y 70°C en el segundo baño de estirado.



254804

A estas diversas temperaturas los filamentos fueron estirados en grados diferentes, según se indica en la tabla 4.

Tabla 4

<u>Muestra</u>	<u>Temp. seg. baño</u>	<u>% estir. en seg. baño: veces</u>	<u>% contrac. durante relajación</u>	<u>Denier</u>	<u>Ten. g/den.</u>	<u>% de alargamiento</u>
1	90°C.	5	22	258	2.7	31.4
2	80	5	25	259	2.5	36.3
3	70	5	39	264	2.3	47.0
4	100	6	26	285	2.7	26.9
5	90	6	24	293	2.6	28.3
6	80	6	29	289	2.6	31.3
7	100	7	21	315	2.7	25.5
8	90	7	24	323	2.6	27.0
9	80	7	18	282	2.6	30.0

20. Por los anteriores datos se observa que el porcentaje de alargamiento aumentaba para un estirado determinado en el segundo baño al disminuir la temperatura de éste, sin un apreciable sacrificio de la tenacidad.

25. A efectos comparativos, se sumergió el órgano de hilar en el baño coagulante y se hiló la misma colución en filamentos bajo análogas condiciones. Se observó la necesidad de una temperatura de 95°C o superior en el segundo baño para conseguir estirados de hasta 4 o 5 veces. Además eran imposibles estirados superiores a 5 veces; por debajo de esta temperatura, el máximo estirado obtenible era



19

254304

incluso inferior a 4.

- Como puede observarse en el presente método los filamentos pueden recibir un estirado de orientación en el segundo baño en una variedad de temperaturas relativamente amplia, sin sacrificar las propiedades de la hilaza. Por consideraciones prácticas esta amplia variedad de temperaturas asume una considerable significación, ya que no existe la necesidad de llevar un rígido control de la temperatura y se requiere más energía para mantener el baño a la elevada temperatura exigida en el normal hilado húmedo.

EJEMPLO 6.

- Se lavaron las muestras Q, R y T del ejemplo 4 con agua y se las dejó relajarse o se impidió su relajamiento en un baño acuoso. Los resultantes filamentos fueron secados sobre rodillos giratorios calientes y se determinaron sus propiedades físicas, indicándose los resultados en la siguiente Tabla 5.

TABLA 5

	<u>Tenacidad</u> <u>(g/den.)</u>	<u>% de alargamiento</u>
Muestra Q, relajada	2.41	29.0
Muestra Q, no relajada	2.48	19.8
25. Muestra R, relajada	2.52	27.6
Muestra R, no relajada	2.53	20.6
Muestra T, relajada	2.70	28.5
Muestra T, no relajada	2.65	16.4



254304

- Estos datos demuestran que las muestras relajadas tenían un alargamiento notablemente superior en comparación con las muestras no relajadas, pero inesperadamente las tenacidades permanecían sensiblemente inalteradas. Las fibras de un mayor alargamiento y producidas mediante el empleo de la fase de relajación, experimentaban considerablemente menos roturas en la carda que las fibras con escaso alargamiento, cuando se elaboraban con el sistema del algodón.
- 5.
10. De igual modo, cuando se emplean poliacrilonitrilo, un copolímero de un 94% de acrilonitrilo y un 6% de acetato de vinilo y otros polímeros, copolímeros y mezclas de los tipos antes definidos se obtienen similares resultados ventajosos.
15. La presente invención permite la producción de filamentos de polímeros de acrilonitrilo notablemente adecuados para su uso en el arte textil. Los filamentos tienen un mayor alargamiento, que se realiza sin sacrificar la tenacidad, permitiendo el superior alargamiento al filamento una superior resistencia y la posibilidad de absorber energía sin roturas. Además, la velocidad a que pueden producirse los filamentos es notablemente elevada. Puede producirse además un filamento que está prácticamente exento de huecos y presenta un aspecto muy lustroso. De acuerdo con la presente invención, no es preciso secar los filamentos bajo tensión a fin de producir una estructura fibrosa satisfactoriamente densa. Igualmente, el proceso de esta invención se presta fácilmente
- 20.
- 25.



254304

a un empleo en escala comercial sin notable modificación del equipo convencional de hilado. Para los especializados en este arte, resultarán evidentes otras numerosas ventajas de la presente invención.

5.

F O R M A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que este invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica el 29 de diciembre de 1953, con

10.

no Ser. 733.226, accogiéndose, 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 perfeccionado para la obtención de hilados de polímeros de acrilonitrilo";

15.

caracterizándose por lo siguiente:

20.

1.- Procedimiento perfeccionado para la obtención de hilados de polímeros de acrilonitrilo, caracterizándose porque, comprende las fases de preparar una solución conteniendo dicho polímero, la expulsión de la resultante solución a una corriente, forzando a aquélla, a través de un orificio con determinada forma, a un medio gaseoso en el que sólo se evapora de la corriente, en forma de gas, una pequeña cantidad del disolvente usado en la preparación

25.



254304

de dicha solución; dirigir dicha corriente a través del citado medio hasta un baño coagulante que comprende un líquido precipitador del polímero y un extractivo para el disolvente; estirar el artículo así formado en presencia de dicho líquido para adelgazar a aquél; retirar el artículo mencionado del citado baño coagulante; pasarlo a través de un segundo baño y estirarlo en presencia del líquido contenido en este segundo baño para orientar las moléculas polímeras del mismo; y luego permitir el relajamiento del artículo y por consiguiente su contracción.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero de acrilonitrilo es un polímero que contiene por lo menos un 80% por peso de acrilonitrilo y hasta un 20% de un monómero mono-olefínico copolimerizable con aquél.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero es poliacrilonitrilo.

4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el monómero mono-olefínico es acetato de vinilo.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero de acrilonitrilo es una mezcla de un copolímero de un 30 a un 99% de acrilonitrilo y de un 1 a un 20% de otro monómero mono-olefínico polimerizable y un copolímero de un 10 a un 70% de acrilonitrilo y de un 30 a un 90% de una amina heterocíclica terciaria sustituida con vinilo, teniendo



1971

25 19 64

de dicha mezcla un contenido total de crina heterocíclica terciaria sustituida con nitrilo del 2 al 10%, basado en el peso de la mezcla.

5. Procedimiento perfeccionado para la obtención de hilados de polímeros de acrilonitrilo, caracterizado porque comprende las fases de preparar una solución para hilado disolviendo un polímero que contiene por lo menos un 60% por peso de acrilonitrilo y hasta un 20% de un monómero mono-olefínico copolimerizable con aquél en un disolvente del mismo, la expulsión de la resultante solución a una corriente forzando dicha solución a través de un orificio dotado de cierta forma a un medio gaseoso en el que solo se evapora una pequeña cantidad del disolvente de la corriente en forma de gas; dirigir dicha corriente, después de pasar a través del citado medio en una corta distancia, a un baño coagulante que comprende un líquido precipitador del polímero y un extractivo para el disolvente usado en la preparación de dicha solución; estirar el filamento así formado en presencia de dicho líquido para relajarlo en una proporción de por lo menos tres veces; retirar el filamento del baño coagulante; pasarlo a través de un segundo líquido y estirarlo en presencia de dicho segundo líquido para orientar las moléculas polímeras del mismo; y relajar el filamento en forma práctica y completa para determinar su contracción, secándolo seguidamente en condiciones exentas de tensión.

7.- Procedimiento perfeccionado para la



254304

- obtención de hilados de polímeros de acrilonitrilo, caracterizado porque comprende las fases de preparar una solución para hilado disolviendo un polímero que contenga por lo menos un 30% por peso de acrilonitrilo y hasta un 20% de un monómero mono-olefínico copolimerizable con aquél en un disolvente del mismo, la expulsión de la resultante solución a una corriente forzando dicha solución a través de un orificio de un órgano de hilar cuya cara se halla dispuesta en un medio gaseoso; dirigir dicha corriente a un baño coagulante formado por agua y el disolvente después que la corriente ha pasado a través de dicho medio en una corta distancia y después que se ha evaporado una pequeña cantidad del disolvente de la corriente en forma de gas; estirar el filamento así formado en presencia de dicho baño coagulante para adelgazarle en un grado considerable; retirar el filamento del baño coagulante; pasarlo a través de un segundo líquido y estirarlo en presencia de dicho segundo líquido para orientar las moléculas polímeras del mismo; lavar dicho filamento pasándolo a través de un baño de agua, sometiéndolo entonces en ese agua a una temperatura suficiente, a escasa tensión, para permitir una relajación sustancialmente completa del filamento con la consiguiente contracción del mismo por lo menos en un 15 a un 40%, mientras se seca en condiciones prácticamente exentas de tensión.

8.- Procedimiento perfeccionado para la obtención de hilados de polímeros de acrilonitrilo,



254304

caracterizado porque comprende las fases de preparar una solución conteniendo dicho polímero mediante la disolución de un polímero que contenga por lo menos un 80% por peso de acrilonitrilo y hasta un 20% de un monómero mono-olefínico copolimerizable con aquel en un disolvente del mismo, la expulsión de la resultante solución a una corriente forzando dicha solución a través de un orificio de un órgano de hilar cuya cara se halla dispuesta en un medio gaseoso; dirigir dicha corriente a un baño coagulante formado por agua y el disolvente, después que la corriente ha pasado a través de dicho medio en una corta distancia y después que se ha evaporado una pequeña cantidad del disolvente de la corriente en forma de gas; estirar el filamento así formado en presencia de dicho baño coagulante para adelgazarle en el grado de por lo menos tres veces; retirar el filamento del baño coagulante, pasarlo a través de un segundo líquido y estirarlo en presencia de dicho segundo líquido para orientar las moléculas polímeras del mismo; lavar dicho filamento poniéndolo en contacto con agua, relajarlo seguidamente en un líquido caliente en forma prácticamente completa para producir su contracción y finalmente secar el filamento en condiciones esencialmente exentas de tensión.

25. 9.- Procedimiento perfeccionado para la obtención de hilados de polímeros de acrilonitrilo, caracterizado porque comprende las fases de preparar una solución para hilado que contenga dicho polímero mediante la disolución de un polímero conteniendo por



254304

- lo menos un 80% por peso de acrilonitrilo y hasta un 20% de un monómero mono-olefínico copolimerizable con aquél en un disolvente del mismo, la expulsión de la resultante solución a una corriente forzando
5. dicha solución a través de un orificio de un órgano de hilar cuya cara se halla dispuesta horizontalmente en el aire; dirigir dicha corriente a un baño coagulante que comprenda un líquido precipitador del polímero y un extractivo del disolvente después de haber pasado
 10. la corriente en una corta distancia a través del aire y después de evaporarse una pequeña cantidad del disolvente de la corriente en forma de gas; estirar el filamento así formado en presencia de dicho líquido para adelgazarle en un grado considerable; retirar el
 15. filamento del baño coagulante, pasarlo a través de un segundo líquido y estirarlo en presencia de dicho segundo líquido para orientar las moléculas polímeras del mismo; relajarlo luego en forma sensiblemente completa para determinar su contracción, y seguidamente
 20. secarlo.

- 10.- Procedimiento perfeccionado para la obtención de hilados de polímeros de acrilonitrilo, caracterizado porque comprende las fases de preparar una solución para hilado que contenga dicho polímero mediante la disolución de un polímero conteniendo por
25. lo menos un 80% por peso de acrilonitrilo y hasta un 20% de un monómero mono-olefínico copolimerizable con aquél en un disolvente del mismo; la expulsión de la resultante solución a una corriente forzando dicha



254200

- solución a través de un orificio de un órgano de hilar horizontalmente dispuesto al aire; dirigir dicha corriente a un baño coagulante que comprende un líquido compuesto de agua y el disolvente, después que la corriente ha pasado a través del aire descendiendo verticalmente y después de haberse evaporado en forma de gas una pequeña cantidad de disolvente de la corriente; estirar el filamento así formado en presencia de dicho baño coagulante por lo menos en tres veces, pero sin llegar al punto de rotura del filamento; retirar el filamento del baño coagulante; pasarlo a través de un segundo líquido y estirarlo en presencia de dicho líquido para orientar las moléculas polímeras del filamento; relajar el filamento en forma sensiblemente completa y contraerlo, y seguidamente secarlo en condiciones exentas de tensión, prácticamente.
- 5.
- 10.
- 15.
- 11.- Procedimiento según reivindicación 10, caracterizado porque el polímero es poliacrilonitrilo.
- 20.
- 12.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el monómero mono-olefínico es acetato de vinilo.
- 13.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el polímero de acrilonitrilo es una mezcla de un copolímero de un 80 a un 99% de acrilonitrilo y de un 1 a un 20% de otro monómero mono-olefínico polimerizable y un copolímero del 10 al 70% de acrilonitrilo y del 30 al 90% de una amina heterocíclica terciaria sustituida con vinilo, teniendo dicha mezcla
- 25.



254804

un contenido total de amina heterocíclica terciaria sustituida con vinilo del 2 al 10%, basado en el peso de la mezcla.

- 14.- Procedimiento perfeccionado para la obtención de hilados de polímeros de acrilonitrilo, caracterizado porque comprende las fases de preparar una solución conteniendo dicho polímero mediante la disolución de un polímero que contenga por lo menos un 80% por peso de acrilonitrilo y hasta un 20% de un monómero mono-cléfínico copolimerizable con aquél en N, N'-dinitilecetamida; la emulsión de la resultante solución a una corriente forzándola, a través de un orificio con forma determinada el aire; dirigir dicha corriente a un baño coagulante que comprende un líquido precipitador del polímero y un extractivo para la N, N'-dinitilecetamida después que la corriente ha pasado en una corta distancia a través del aire y después de que se ha evaporado en forma de gas una pequeña cantidad de disolvente de la corriente; estirar el filamento así formado en presencia de dicho líquido para adelgazarle en grado considerable; retirarlo del baño coagulante; pasarlo a través de un segundo líquido y estirarlo en presencia de dicho segundo líquido para orientar las moléculas polímeras del filamento; relajar el filamento en forma sustancialmente completa para contraerle y seguidamente secarlo.
5. 10. 15. 20. 25.

15.- Procedimiento perfeccionado para la obtención de hilados de polímeros de acrilonitrilo, caracterizado porque comprende las fases de preparar una

254304

1951



- 5. solución conteniendo dicho polímero; expulsar continuamente la resultante solución a una corriente formándose a través de un orificio de determinada forma, a un medio gaseoso en el que se evapora de la corriente una pequeña cantidad del disolvente usado en la preparación de la solución; dirigir continuamente dicha corriente desde el citado medio a un baño coagulante que comprende un líquido precipitador del polímero y un extractivo del disolvente usado en la preparación de la mencionada
- 10. solución; estirar continuamente el filamento así formado en presencia de dicho líquido para adelgazarle en un grado de por lo menos tres veces; retirar continuamente el filamento del baño coagulante; pasar continuamente el filamento a través de un segundo líquido y
- 15. retirar continuamente a aquél en presencia del citado segundo líquido para orientar las moléculas polímeras del mismo; relajar continuamente el filamento de manera sustancialmente completa para contraerlo, mientras se hace el filamento continuamente bajo unas condiciones
- 20. prácticamente exentas de tensión.

16.- Procedimiento perfeccionado para la obtención de hilados de polímeros de acrilonitrilo, caracterizado porque, comprende las fases de preparar una solución conteniendo dicho polímero mediante la

25. disolución de un polímero que contenga por lo menos un 80% por peso de acrilonitrilo y hasta un 10% de un monómero mono-clásico copolimerizable con aquél en N,N-dimetilacetamida; expulsar la resultante solución a una temperatura de 20 a 100°C a una corriente formada



254304

- 8,"-dimetilacetamida después que la corriente ha pasado verticalmente descendente a través del aire en una distancia de 1/8 a 1-1/2 pulgadas y después que se ha evaporado en forma de gas un máximo del 1% por peso de
5. ","-dimetilacetamida de la corriente; estirar el filamento así formado hasta algo menos de su punto de rotura en presencia del líquido del baño coagulante para adelgazarle en grado considerable; retirar el filamento del baño coagulante; pasarlo a través de un segundo
10. líquido y estirarlo en presencia del citado segundo líquido para orientar las moléculas polímeras del filamento; llevarlo pasándolo a través de agua; relajarlo en forma sensiblemente completa para contraerlo; y seguidamente secarlo en condiciones exactas de tensión.
15. 13.- Procedimiento perfeccionado para la obtención de hilados de polímeros de acrilonitrilo, caracterizado porque comprende las fases de preparar una solución conteniendo dicho polímero mediante la disolución de uno que contiene por lo menos un 30% por peso
20. de acrilonitrilo y hasta un 20% de un monómero monoolefínico copolimerizable con aquél en ","-dimetilacetamida; expulsar la resultante solución a una temperatura de 20 a 130°C a una corriente, forzando a aquélla a través de un orificio de un órgano de hilar cuya cara
25. está horizontalmente dispuesta en el aire; dirigir dicha corriente a un baño coagulante compuesto de un 100 a un 20% de no-disolvente para el polímero y del 0 al 60% de ","-dimetilacetamida después que la corriente ha pasado verticalmente en sentido descendente

1951

254304



- a través del aire en una distancia de 1/8 a 1-1/2 pulgadas, después de haberse evaporado en forma de gas como máximo un 1% de N,N-dimetilacetamida de la corriente; estirar el filamento así formado hasta algo menos de su punto de rotura en presencia del líquido del baño coagulante para adelgazarle en grado considerable; retirar el filamento del baño coagulante; pasarlo a través de un resaca líquido y estirarlo en presencia del mismo para orientar las moléculas polímeras del filamento;
10. Lavarlo poniéndolo en contacto con agua a suficiente temperatura y a baja tensión para permitir el relajamiento del filamento en forma sensiblemente completa, contrayéndolo así por lo menos en un 15 a un 40%, y seguidamente secarlo en condiciones prácticamente exentas de tensión.
- 15.

- 19.- Procedimiento perfeccionado para la obtención de hilados de polímeros de acrilonitrilo, caracterizado porque comprende las fases de preparar una solución conteniendo por lo menos un 30% por peso de acrilonitrilo y hasta un 20% de un monómero mono-olefínico copolimerizable con aquél en N,N-dimetilacetamida; expulsar la resultante solución a una temperatura de 20 a 130°C a una corriente forzándola a través de un orificio de un órgano de hilar cuya cara esté horizontalmente dispuesta en el aire; dirigir dicha corriente a un baño coagulante compuesto de un 100 a un 20% de agua y de un 0 a un 60% de N,N-dimetilacetamida, teniendo una temperatura que puede variar entre -20 y +30°C después que la corriente ha pasado verticalmente en
- 20.
- 25,

190



254304

- sentido descendente a través del aire en una distancia de 1/8 a 1-1/2 pulgadas y después de que se ha evaporado en forma de gas no más de un litro de N,N-dimetilacetamida de la corriente; estirar el filamento así formado hasta algo menos de su punto de rotura en presencia del líquido del baño coagulante para adelgazar a aquél retirarlo del baño coagulante, pasarlo a través de un segundo líquido y estirarlo en presencia del mismo para orientar las moléculas polímeras del filamento;
5. lavarlo haciéndolo pasar a través de agua; relajarlo en forma sustancialmente completa para contraerlo, mientras se seca en unas condiciones exentas de tensión.
 10. 20.- Procedimiento perfeccionado para la obtención de hilados de polímeros de acrilonitrilo; Tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos que se acompañan.

Esta memoria consta de cuarenta y ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

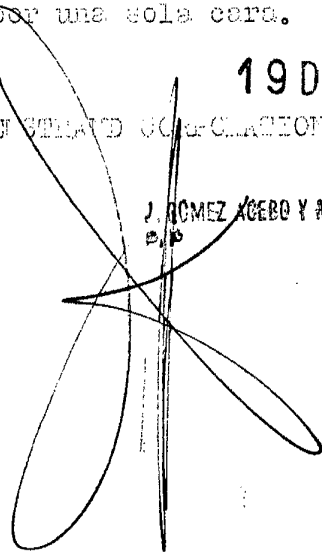
20.

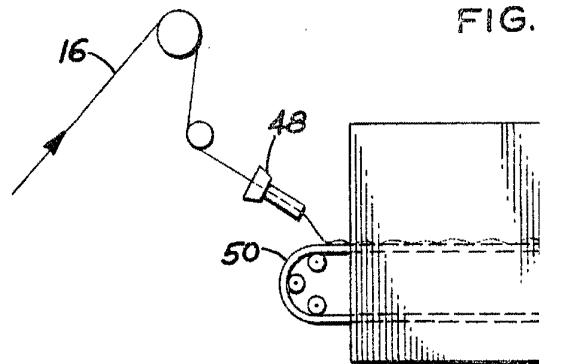
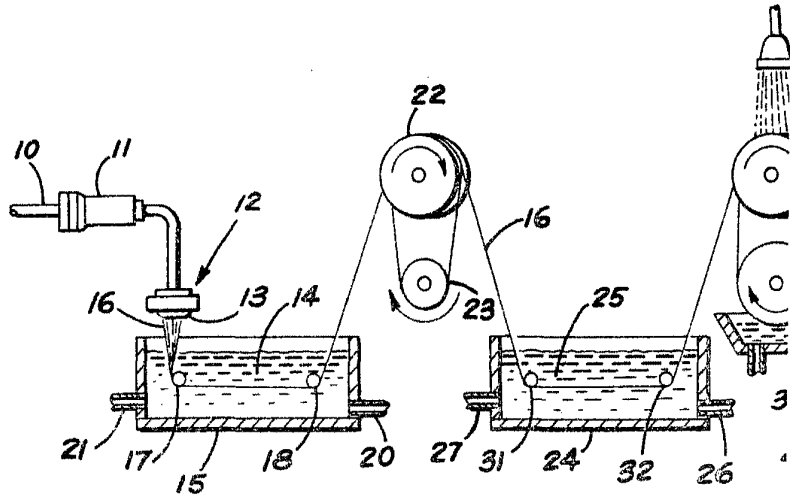
Madrid,

19 DIC. 1959

THE CHEMICAL ABSTRACTS COMPANY

J. ROZAS ACEBO Y MOJER
S. S.





ESCALA VARIABLE.

2033 04

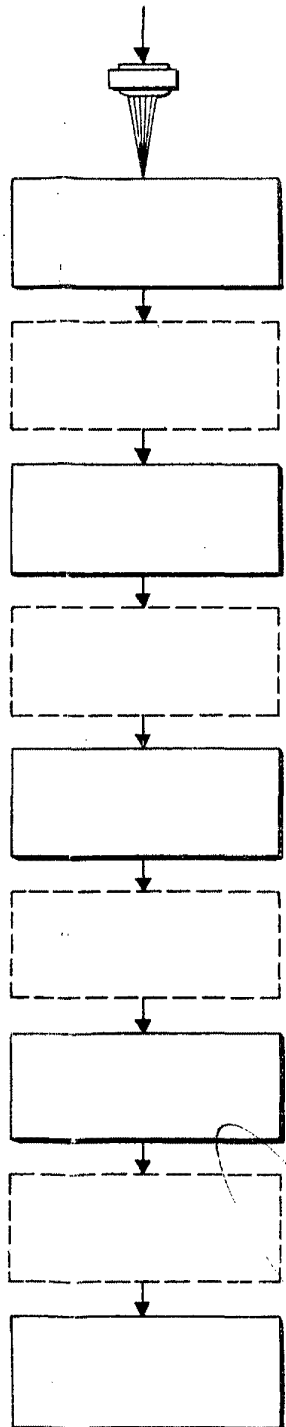
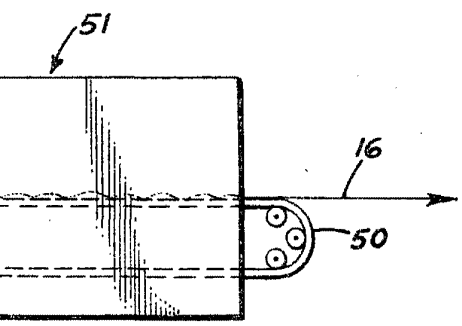
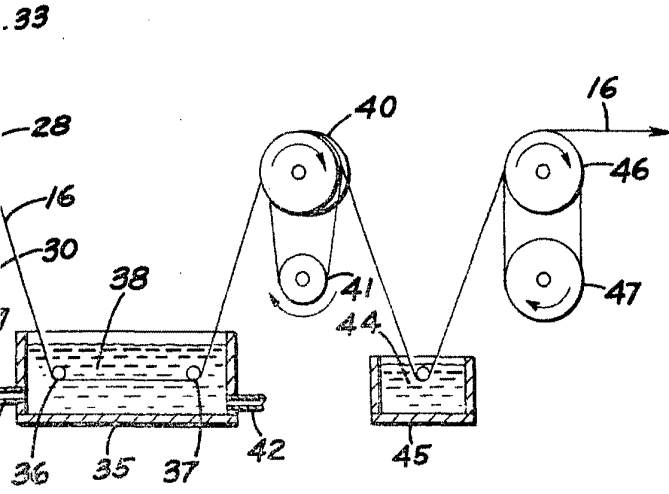


FIG. 3

3. 2.