

PATENTE DE INVENCION

Your Case N^o. 27066/D-789.

26 36 64

30 dia



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de obtención de filamentos de polímeros de acrilonitrilo".

Solicitante: THE CHEMSTRAND CORPORATION, entidad norteamericana, domiciliada en, DECATUR, Alabama, EE.UU. de A.

Este invento se refiere a objetos moldeados perfeccionados, tales como fibras, filamentos, hilos y similares, obtenidos de polímeros de acrilonitrilo, y a un procedimiento perfeccionado para fabricarlos. Más especialmente, este invento se refiere a objetos moldeados

5.



de aspecto normalmente lustroso y que posean un equilibrio óptimo de propiedades longitudinales y laterales, y a un proceso para la fabricación de los mismos.

- A causa de la inestabilidad térmica de los
5. polímeros de acrilonitrilo, los filamentos de estos polímeros se obtienen disolviendo los polímeros en un disolvente adecuado y luego retirando éste de una corriente en circulación de la solución, para formar filamentos de la mismas. Comercialmente, los filamentos
10. de polímeros de acrilonitrilo se preparan bien por el procedimiento de filatura en seco, o por el procedimiento de filatura en húmedo, como es bien conocido. La técnica específica elegida, implica finalmente un compromiso o transacción entre las propiedades del hilo, los aspectos económicos de la técnica aplicada, y otras consideraciones.
15. Existen ventajas e inconvenientes en asociación con el empleo de cada uno de los procedimientos.

- Este invento se refiere especialmente al método de filatura en húmedo. Corrientemente, en una operación
20. de filatura en húmedo, la coagulación se realiza expulsando la solución de polímero en un baño acuoso, a veces con un porcentaje de disolvente o sal disuelta, Tal como se emplea en este caso, un baño acuoso o de agua significa una composición que contiene agua como uno de sus
25. principales componentes. Cuando se extrae el disolvente de la corriente expulsada de una solución de filatura en un baño de coagulación durante la filatura en húmedo, se obtiene la solidificación del polímero en forma de filamento. Normalmente, durante la coagulación existe
30. una difusión hacia el interior del líquido del baño



- coagulante en el filamento sometido a coagulación, así como un movimiento correspondiente hacia el exterior de disolvente hacia el baño coagulante. El disolvente y el líquido del baño pueden intercambiarse de tal modo que los filamentos resultantes contengan huecos o cavidades en sus longitudes, susceptibles de apreciarse claramente con un microscopio de fase óptica. Los filamentos que contienen estos huecos o espacios sin llenar, no poseen las propiedades físicas precisas o deseadas para algunos usos finales. Por ejemplo, estos filamentos presentan un aspecto sin brillo o lustre, una tenacidad inferior y una menor resistencia a la abrasión, con respecto a los filamentos que no contienen huecos.
5. Para evitar esta debilidad física que inherentemente se produce en los filamentos, se adoptan medidas especiales y positivas de tratamiento ulterior durante la producción de los filamentos, en los casos generales. La tenacidad de los filamentos se mejora en alto grado por distintos modos de tensión que orientan molecularmente las moléculas del polímero y, además, tienden a la contracción o desaparición de los huecos. Para contraer por completo estos huecos, los filamentos pueden secarse a temperaturas bastante elevadas, bajo tensión, formándose así una estructura filamentosa más densa. La técnica anterior ha comprobado que la tenacidad de los filamentos es satisfactoria con este tratamiento ulterior de los mismos, Sin embargo, la tenacidad es, principalmente, una propiedad longitudinal de los filamentos; y la tenacidad satisfactoria no es la respuesta total al logro de filamentos que contengan un equilibrio óptimo de propiedades. En muchos
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



empleos finales, la resistencia al roce y a la ruptura por flexión (vida flexada) son de mayor importancia. Estas propiedades pueden considerarse como propiedades laterales, para distinguirlas de las propiedades longitudinales.

5. Aunque el secado bajo tensión proporciona la ilusión de formar filamentos sin huecos en ellos, los huecos solamente se estrujan entre sí. Aunque los huecos estrujados no disminuyen las propiedades longitudinales de los filamentos en ninguna proporción acusada, se ha comprobado que las
10. fuerzas laterales hacen que los filamentos se astillen e rompan. En otros términos, los filamentos con huecos estrujados entre sí, son débiles lateralmente. La técnica ha averiguado que las propiedades laterales de los filamentos pueden mejorarse apreciablemente sometiendo éstos a una
15. operación de temple o recocado, que comprende una serie de tratamientos a presión elevada y reducida, aplicados a los filamentos citados. Más específicamente, el temple o recocado puede realizarse colocando los filamentos de polímero de acrilonitrilo en una cámara cerrada, sometiendo a una
20. presión y a una temperatura elevadas en presencia de vapor húmedo, y evacuando luego la cámara. Este ciclo de tratamiento se repite tantas veces como sea preciso. Se comprenderá que esta operación de temple o recocado se ha descrito anteriormente como lenta. El suprimir la etapa de
25. temple o recocado, en el tratamiento posterior de los filamentos acrílicos hilados en húmedo, da por resultado un filamento dotado de una tendencia a astillarse o reducirse a fibrillas, y por tanto, los filamentos tienen una baja
30. resistencia al roce. Esta tendencia a descomponerse en fibrillas, se reduce al mínimo templando los filamentos. Se



creo que la mejora es el resultado de que las superficies interfaciales de los huecos estrujados, se hagan menos separables.

- Además, de la posible presencia de los huecos
5. visibles observando con el microscopio de fase óptima y que se presentan en filamentos de polímeros de acrilonitrilo coagulados en un baño acuoso de coagulación, el microscopio electrónico ha evidenciado la existencia de una estructura reticulada en los filamentos que acusen una red de poros
10. submicroscópicos o de espacios intersticiales, la mayoría de los cuales se comunican unos con otros. Estos poros en filamentos recién hilados, o sea en filamentos que se han coagulado sin haberse sometido a ningún tratamiento ulterior que produzca un cambio acusado en la estructura de los mismos,
15. son bien observables en un microscopio electrónico. Los polímeros que contienen los filamentos parecen adoptar la forma de celosía o malla de cordones integralmente unidos. La red de polímero tiene un tipo parecido al de una malla extremadamente tupida, aunque los intersticios son generalmente algo irregulares en tamaño o forma. Los microporos
20. presentes en filamentos producidos por técnicas corrientes de filatura en húmedo, al salir del baño de coagulación, son más o menos esféricos, con la red de polímero limitando los espacios intersticiales. La distancia a través de estos
25. espacios es, corrientemente de unos 250 Å a 3.000 Å o mayor. La frecuencia de la presencia de los microporos en los filamentos obtenidos por técnica de filatura en húmedo corrientes, empleando varios coagulantes acuosos, puede calcularse en un microscopio electrónico y es corrientemente
30. de 35 a 90 x 10¹⁴ por gramo de polímero. La presencia de



26 36 6 4

estos poros se cree que explica la densidad irregularmente baja de los filamentos normales al salir del baño coagulante.

En este punto, la densidad aparente de los filamentos obtenidos por técnicas corrientes de filatura en húmedo empleando baños de coagulación acuosos, es comunmente de 0,4 a 0,5 g./cm³.

5.

Se comprenderá que los huecos que son visibles mediante un microscopio de fase óptica, son bastante

10.

distintos de los microporos o espacios intersticiales invisibles con este microscopio, pero fácilmente apreciables con un microscopio electrónico. Así pues, la denominación "huecos" tal como se usa en esta Memoria significa espacios encerrados u hoyos de la superficie de los filamentos,

15.

visibles con un microscopio de fase óptica y que no contiene polímero de acrilonitrilo, contengan o no fluido o esten estrujados los espacios encerrados. La denominación

20.

"micropore" tal como se emplea en esta Memoria significa espacios encerrados extremadamente diminutos y hoyos de la superficie de los filamentos, invisibles con un microscopio de fase óptica pero visibles con un microscopio electrónico y que no contienen polímero de acrilonitrilo contengan o no fluido o esten estrujados, los espacios citados.

25.

Cuando los filamentos recién hilados se tensan, estos microporos, como era de esperar, adoptan la forma geométrica de un elipsoide. El ulterior estrujado de la estructura porosa de los filamentos a causa de la presencia de estos microporos, puede llevarse a cabo secando los filamentos bajo tensión a una temperatura elevada. El

30.

templado o recocado de los filamentos hace menos separable las superficies de las intercaras intersticiales de los



microporos. De ahí, que el templeo o recocido se considere como una etapa importante en el logro de propiedades físicas laterales en los filamentos. De acuerdo con un

5. espacios intersticiales se relaciona entre sí, para producir filamentos que ofrezcan una combinación óptima de propiedades longitudinales y laterales. Así pues, se proporciona un método por el cual se cambian en grado elevado el tamaño y la frecuencia de los microporos que se presentan normalmente, con objeto de obtener filamentos dotados de dichas propiedades.
- 10.

Un objeto de este invento es proporcionar filamentos y similares de polímeros de acrilonitrilo que posean una combinación ventajosa de propiedades físicas laterales y longitudinales.

15.

Otro objeto consiste en proporcionar un procedimiento para obtener estos filamentos por modificación de los procedimientos convencionales de formación de filamentos de polímeros de acrilonitrilo.

20.

Otros objetos resultaran evidentes de la descripción siguiente del invento, y de las reivindicaciones.

25.

En general, estos objetos, de acuerdo con este invento, se llevan a cabo expulsando de modo continuo una solución de un polímero de acrilonitrilo a través de un número deseado de orificios en una hilera dispuesta en un medio líquido constituido por glicol polialkilénico y dirigiendo continuamente las corrientes así obtenidas de la solución, durante una corta distancia, a través del

30.

medio para coagular el polímero en forma de filamento. El



- disolvente empleado es N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilformamida, o similares. El baño coagulante, con preferencia, está constituido esencialmente por glicol polialkilénico, aunque durante la filatura, la concentración del disolvente
5. aumentará en el baño tolerándose, por completo, determinadas concentraciones de disolvente. Al baño de coagulación hay que suministrarle nueva composición de baño coagulante, cuando la concentración del disolvente en el mismo resulta excesivamente elevada. El disolvente se recupera del
10. baño por métodos convencionales. Hasta el 20% de concentración, en peso, por lo menos, de disolvente, puede corrientemente tolerarse en el baño coagulante sin afectar perniciosamente al aspecto o las propiedades del filamento. Aunque el baño coagulante está con preferencia libre de
15. agua, puede sin embargo ésta hallarse presente en el baño coagulante en pequeñas cantidades, son inducir la formación de filamentos de clase inferior. Para los mejores resultados, es necesario mantener la concentración del agua en el baño de coagulación, inferior al 10%. Cuando en
20. el baño de coagulación se hallan presente mayores cantidades de agua, pueden obtenerse filamentos de calidad inferior. Empleando la composición de filatura constituida por polímero de acrilonitrilo disuelto en N, N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, o similares y realizando la
25. filatura de dicha composición en un baño coagulante de glicol polialkilénico, los filamentos obtenidos poseen ventajosas propiedades físicas y difieren, en estructura, de los demás filamentos de polímero de acrilonitrilo, obtenidos en la técnica con anterioridad. Durante su
30. recorrido desde la hilera al medio empleado para retirar



- los filamentos del baño coagulante, puede comunicarse una tensión a los filamentos, con objeto de atenuarlos, si se desea. Después de separarlos del baño de coagulación, los filamentos se tensan para obtener una orientación deseada.
5. de acuerdo con distintas técnicas, con objeto de aumentar la tenacidad así como de mejorar de otros modos las propiedades físicas del material filamentososo. Aunque la tensión de orientación puede realizarse de distintos modos, se prefiere que los filamentos, después de retirarse del
10. baño de coagulación, se dirijan continuamente a través de un segundo baño y se tensen en él. Este segundo baño, con preferencia, está constituido por agua caliente; el disolvente adicional que permanece en los filamentos coagulados, se retira de estos en el segundo baño. Después
15. de esta operación, los filamentos, opcionalmente, puede permitirse que se relajen continuamente sometidos a una baja tensión, o en una atmósfera gaseosa caliente, o en un líquido caliente, y/o a continuación se secan continuamente. Además de la operación de tensado, pueden darse
20. a los filamentos otras etapas de tratamiento y manejo, tales como por ejemplo, lavado, rizado u ondulado, corte en fibras cortas, etc. Los filamentos pueden recogerse en forma continua o de fibras cortas. Desde luego, pueden emplearse ventajosamente distintos lubricantes y otros
25. agentes de tratamiento beneficiosos, sobre las fibras, durante el proceso de fabricación.

Para la mejor comprensión de este invento se hará referencia a los dibujos adjunos que forman parte de esta solicitud.

30. En el dibujo, la fig. 1, es un alzado lateral,



parte en corte, que representa esquemáticamente una combinación de aparatos del tipo susceptible de usarse en la aplicación del procedimiento de este invento.

5. La fig. 2, es una reproducción de una microfotografía, con una ampliación de unas 100 veces, de filamentos de polímero de acrilonitrilo, del tipo textil, que presentan el aspecto de varillas lisas vítreas.

10. La fig. 3, es una reproducción de una microfotografía de mayor amplitud, de un filamento de polímero de acrilonitrilo que contiene numerosos vacíos o huecos en la longitud del mismo.

La fig. 4, es una reproducción de una microfotografía de un filamento de polímero de acrilonitrilo, prácticamente libre de huecos.

15. La fig. 5 es una microfotografía electrónica con una ampliación de 41.000 veces, que representa en corte longitudinal la estructura microporosa existente en los filamentos nuevos y recién hilados de la misma.

20. La fig. 6 es una microfotografía electrónica con 44.000 veces de ampliación, que representa en corte longitudinal la estructura microporosa existente en el filamento recién hilado de la fig. 5, después de haberle comunicado una tensión de orientación de 6 veces.

25. La fig. 7 es una microfotografía electrónica con 41.000 veces de ampliación, y representa en corte longitudinal la estructura microporosa existente en filamentos anteriormente conocidos, recién hilados.

30. La fig. 8, es una microfotografía electrónica con 44.000 veces de ampliación, y representa en corte longitudinal la estructura microporosa del filamento

30 Dic 1964



26 36 64

representado en la figura inmediata anterior, después de haberle dado una tensión de orientación de 6 veces.

5. La fig. 9 es una microfotografía electrónica, con una ampliación de 26.000 veces y representada un corte longitudinal de la estructura y superficie de los filamentos hilados en húmedo y orientados, antes conocidos y estrujados por secarse bajo tensión, anteriormente conocidos.

10. La fig. 10 es una microfotografía electrónica con 30.000 veces de ampliación, que representa la superficie rozada o deshilachada del filamento de la fig. 9, después de haberse sometido a esfuerzos laterales; y

15. La fig. 11 es una microfotografía electrónica en una ampliación de 11.000 veces que representa la diferencia notable entre los huecos y los microporos existentes en filamentos de acrilonitrilo recién hilados.

Este invento proporciona nuevos filamentos que difieren acusadamente de los filamentos de polímero de acrilonitrilo, hilados en húmedo, antes conocidos.

20. Los nuevos filamentos de este invento, son de la calidad de grado textil, y están molecularmente orientados, La denominación "calidad de grado textil", se refiere a las características precisas en los filamentos, fibras y similares textiles, con respecto a resistencia, elongación, etc., con objeto de que puedan convertirse en tejidos aceptables. Los filamentos además, se obtienen partiendo de un polímero de acrilonitrilo y están prácticamente libres de prosidad. El que estén prácticamente exentos de porosidad, significa que la densidad de los filamentos se aproxima en alto grado, e corresponde a la densidad del polímero de

25.

30.



- acrilonitrilo de que los filamentos se obtienen. Los filamentos se caracterizan especialmente por presentar una dimensión superficial de fibra interior, de unos 150-500 m²/g. de filamento. La superficie interior de los
5. filamentos es la dimensión superficial total de los mismos, menos su superficie externa geométrica, y se mide como se describe más adelante. La dimensión superficial interna es, por tanto, una indicación del número de microporos en la estructura filamentaria reticulada. Esta superficie se
10. vé y se mide mejor analizando una muestra de los filamentos coagulados, en cuanto abandona el baño de coagulación. En vista del hecho de que los microporos en la estructura filamentaria final parecen haberse combinado entre sí, la dimensión superficial interna es realmente una medida
15. de la dimensión total de las superficies de ajuste que definen los espacios submicroscópicos intersticiales estrujados. Además, los filamentos se caracterizan por tener los espacios intersticiales separados por una distancia de 10 Å, a, como máximo, alrededor de 300 Å
20. midiendo antes de que los filamentos esten orientados, y los espacios mencionados se hayan estrujado. O sea, que suponiendo que los microporos adopten la forma de una esfera, el diámetro medio de estos, antes de la orientación y estrujado, es de 300 Å o inferior como puede medirse
25. visualmente por medio de un microscopio electrónico. Además, la frecuencia de los espacios intersticiales en los filamentos, es del orden de unos 200-2.000 x 10¹⁴ por gramo de filamento, que puede calcularse partiendo de la dimensión de la superficie interna y del diámetro, por datos recogidos
30. o estimarse por análisis visual. El número medio de



- espacios intersticiales en los filamentos es, por lo menos, de 40.000 por milímetro de longitud. Los filamentos pueden caracterizarse además por tener una resistencia a la abrasión o roce, en húmedo, por lo menos tan buena y en muchos casos más elevada que en estado seco. Los nuevos filamentos requieren una tensión relativamente elevada para su elongación. Por ejemplo, se ha comprobado que es necesario una tensión de, por lo menos, un gramo por denier para alargar un filamento dado en la proporción del 5% en agua a 37,8°C. A otras temperaturas, para la elongación de los filamentos, se requieren tensiones comparablemente elevadas. La densidad aparente de los filamentos que abandonan el baño de coagulación, es inusitadamente elevada dado que presentan densidades de 0,7 hasta casi 1 g. por cm³. También en este caso los filamentos tienen una relación de superficies de 1,5 a 1,4. Por esta razón, y por tener desde el principio una densidad tan elevada, o sea desde los primeros momentos de la producción de los filamentos, pueden suprimirse, si se desea, sin pérdida apreciable de propiedades algunas de las etapas convencionales del tratamiento secundario, que dan lugar a la formación de una estructura más densa, tales como la relajación y el temple o recocido antes descrito.
- Es sabido que todos los sólidos, en todas las temperaturas y presiones, tienen gases absorbidos en sus superficies. Al descender la temperatura y aumentar la presión, aumenta la cantidad de gas absorbido en aquellos. La cantidad de gas absorbido puede medirse cuantitativamente si es suficientemente grande. De ahí, los métodos de absorción de gas a baja temperatura, para la determinación
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

26 36 64

30 DIC.



de la extensión superficial de las muestras de sólidos porosos, que ya se conocen. Los estudios corrientes de absorción de gas son isotérmicos más que isobáricos, dada la relativa facilidad de conservar constante la temperatura y varibale la presión.

5.

La determinación experimental del volumen isotérmico del gas absorbido, como función de la presión, dá origen a uno de cinco tipos clásicos de isothermas. Las formas de estas sothermas son una función del tamaño de la molécula de absorción. En el método de absorción gaseosa

10.

el gas se condensa sobre las superficies de la muestra cuya superficie se está midiendo, y cubre gradualmente dicha superficie al aumentar la presión, hasta adbsorberse una monopelícula de gas. Los aumentos posteriores de presión, dan por resultado progresivos aumentos en el espesor de la capa absorbida, hasta que a una presión parcial de valor 1, la fase absorbida es indistinguible de la fase líquida del gas.

15.

La extensión superficial puede calcularse siempre que se conozcan el volúmen de gas absorbido en el punto de monocapa, y la extensión superficial de la molécula de gas. La ventaja de utilizar moléculas de gas es que las moléculas de gas individuales sus suficientemente pequeñas para llevar los microporos de los nuevos filamentos en cuestión ya que el diámetro de aquellos es solamente pocos Angstrom mayor que el de la molécula de gas.

20.

25.

La teoría de Brunauer-Emmett-Tller (BET) de absorción física por capas múltiples descrita en numerosas comunicaciones, se considera como la teoría más generalmente aplicable para explicar la absorción isotérmica de un gas

30.

30



263664

en una superficie libre de un sólido. La expresión siguiente para dicha absorción isotérmica, se obtiene por aplicación de la teoría BET.

$$V = \frac{V_m C P}{P_0 - P} \frac{1 + (C-1) \frac{P}{P_0}}{1 + \frac{P}{P_0}} \quad (1)$$

en la que V es el volumen de gas absorbido a una presión determinada P; C es una constante relacionada con el calor de absorción; V_m es el volumen de gas absorbido por una monocapa; P₀ es la presión de saturación del gas a la temperatura del experimento, y P/P₀ se define como presión relativa.

5. De los términos que figuran en (1) V, P, y P₀ son experimentales; V_m y C son características del sistema en estudio. Por transformación, la ecuación (1) puede ponerse en la forma

$$\frac{P}{V(P-P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (2)$$

15. de modo que una representación de $\frac{P}{V(P-P_0)}$ con respecto a $\frac{P}{P_0}$ proporcionará una línea recta con una pendiente (S) de $\frac{C-1}{V_m C}$ y una interceptación (I) de $\frac{1}{V_m C}$. Estas dos ecuaciones pueden resolverse para obtener $V_m = \frac{1}{S+1}$ y $C = \frac{S}{1} + 1$. Para muchas isotermas, se obtiene una

20. representación lineal solamente en la zona de 0,05, a 0,40 unidades de presión relativa. Esta zona es más que suficiente para una determinación satisfactoria de V_m.

La dimensión de la sección transversal de las moléculas de gas, puede calcularse de

$$A = 4 \times 0,855 \frac{M}{4} \quad 2 \text{ Nd} \quad \frac{2}{3} \quad (3)$$

263664



En esta ecuación M es el peso de la molécula, N es el número de Avogrado y \underline{d} es la densidad del líquido. Conociendo V_m y la superficie de la sección transversal de la molécula absorbida, puede calcularse la extensión superficial de la muestra, facilmente.

5.

Si se inicia una isoterma a la presión cero, y se continua a una presión relativa de uno, y luego desciende hacia la presión cero, suele presentarse a menudo una histéresis. La presencia del bucle de histéresis se

10.

interpreta como prueba de que la muestra tiene una estructura porosa. Partiendo de varios análisis de estos bucles, puede obtenerse el tamaño y la distribución de los microporos.

15.

En resumen, el procedimiento para determinar la extensión superficial por unidad de peso de filamento, consiste en determinar volumétricamente la cantidad de gas absorbido en la muestra, en función de la presión a la temperatura en que el gas se licua. La cantidad de gas necesario para formar una monocapa, se calcula empleando la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller. Luego, conociendo la

20.

superficie de la sección transversal de la molécula del gas, puede calcularse la extensión superficial del filamento. La extensión de la superficie interna de los filamentos de polímero de acrilonitrilo, se ha comprobado que es considerable. La relación de la extensión superficial total a la superficie externa geométrica es aproximadamente de 500 lo cual indica una porosidad interna relativamente elevada.

25.

La densidad (aparente) de los filamentos bien como filamentos terminados o al salir del baño de coagulación, puede determinarse por desplazamiento de mercurio. Los

30.



- datos de densidad indican la porosidad total de los filamentos comprendiendo la porosidad susceptible de atribuirse a la presencia de huecos y microporos. Estos datos de volumen de huecos, junto con los datos de extensión superficial y los datos del diámetro de los microporos, pueden usarse para calcular el tamaño y frecuencia de dichos microporos. Se conocen por lo menos dos técnicas para determinar la densidad de un filamento, que son el procedimiento del picnómetro y el de la flotabilidad. El primero implica la determinación del volumen de mercurio excluido de un picnómetro calibrado, por una muestra de filamento. El segundo comprende la determinación de la pérdida de peso de un "lenteja" calibrada de platino en mercurio, con y sin mezcla de filamento. De los datos obtenidos, puede calcularse, convenientemente, la densidad de la muestra.
- 5.
- 10.
- 15.

- La denominación "relación de superficies" se refiere a la relación de la extensión medida de la sección transversal de los filamentos separados, hilados, a la extensión de la sección transversal de estos filamentos calculada partiendo del denier de dichos filamentos y de la densidad conocida del polímero. Los filamentos preparados de acuerdo con este invento, poseen una relación de superficies extremadamente baja cuando los filamentos salen del baño de coagulación. Se cree que esta relación de superficies inicialmente reducida, está relacionada con las propiedades finales perfeccionadas de los filamentos.
- 20.
- 25.

- Por "polímero de acrilonitrilo" se indican el poliacrilonitrilo, los copolímeros y terpolímeros de acrilonitrilo, y mezclas de poliacrilonitrilo y copolímeros de acrilonitrilo con otros materiales mono-olefínicos
- 30.

263664



- polimerizables, así como mezclas de poliacrilonitrilo y dichos copolímeros, con pequeñas cantidades de otros materiales polímeros, tales como el poliestireno. En general, un polímero constituido por una mezcla monómera en la que el acrilonitrilo figura por lo menos en un 70% en peso del contenido polimerizable, es útil en la práctica de este
5. invento, Además, del poliacrilonitrilo, constituyen copolímeros útiles los que contengan el 80% o más de acrilonitrilo y uno o más por ciento de otros monómeros mono-
10. olefínicos. Están contenidos en el alcance de este invento, los copolímeros de bloque y de acoplamiento del mismo tipo general. Otros monómeros adecuados, comprenden el acetato de vinilo u otros ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos, cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo u otros
15. haluros de vinilo, fumarato de dimetilo y otros ésteres di-alkílicos de ácido fumérico, maleato dimetílico y otros ésteres di-alkílicos de ácido maleico, acrilato de metilo y otros ésteres alkílicos de ácido acrílico, estireno y otros hidrocarburos aromáticos vinyl-sustituídos, metacrilato de
20. metilo, y otros ésteres alkílicos de ácido metacrílico, compuestos heterocíclicos, con anillo de nitrógeno, vinyl-sustituídos, tales como imidazoles vinílicos, etc., las piridinas vinílicas alkil-sustituídas, el cloroacetato de vinilo, de alilo y de metalilo, el éter alil-glicídílico
25. y metalil glicídílico, ftalato alil-glicídílico, y los correspondientes ésteres de otros ácidos alifáticos y aromáticos di-carboxílicos, acrilato de glicídilo, metacrilato de glicídilo y otros monómeros mono-olefínicos copolimerizables con acrilonitrilo.
30. Muchos de los monómeros más fácilmente asequibles



para la polimerización con acrilonitrilo, forman copolímeros que no son reactivos con algunos tintes y pueden por tanto resultar imposibles o difíciles de teñir por técnicas convencionales. Así pues, estos copolímeros formadores de

5. fibras imposibles de teñir, pueden mezclarse con polímeros o copolímeros que por sí mismos son más fácilmente receptivos del tinte, a causa de su estructura física o de la presencia de grupos funcionales químicamente reactivos con el tinte, con lo cual éste se liga permanentemente con el polímero de tal modo que se obtiene la resistencia a la separación del mismo por los procedimientos de lavado en húmedo y en seco, corrientes. Pueden constituir polímeros adecuados de mezcla la polivinil-piridina, los polímeros de vinil-piridina alquil-sustituídos, los polímeros de otros compuestos N-heterocíclicos vinil-sustituídos, los copolímeros de distintos compuestos N-heterocíclicos vinil-sustituídos y otros monómeros copolimerizables, especialmente el acrilonitrilo.

- Resultan de utilidad especial las mezclas formadas por poliacrilonitrilo o un copolímero con más del 90% de acrilonitrilo y hasta el 10% de acetato de vinilo, y un copolímero de vinil-piridina o una vinil-piridina y acrilonitrilo alquil-sustituído, estando presente dicho acrilonitrilo en proporciones apreciables para proporcionar resistencia al calor y a los disolventes, y una proporción apreciable de vinil-piridina o derivados de la misma, para hacer que la mezcla admita los tintes ácidos. Son de utilidad especial las mezclas de copolímeros de 90 a 98% de acrilonitrilo y 10 a 2% de acetato de vinilo u copolímero suficiente de 10 a 70% de acrilonitrilo y de 90 a 30% de vinil-piridina para dar lugar a una composición mezclada, con un total de 2 a 10%

26 36 64



ponderal de vinil-piridina.

Los polímeros que acaban de mencionarse, pueden prepararse por cualesquiera procedimientos convencionales de polimerización, tal como los métodos de polimerización

5. masiva, los de polimerización en solución o los de emulsión acuosa. La polimerización se cataliza normalmente por catalizadores conocidos y se realiza en equipos corrientemente

10. empleados en la técnica. Sin embargo, la práctica preferida utiliza la polimerización en suspensión, en la que el polímero se prepara en forma finamente dividida para uso inmediato en las operaciones de formación de filamentos. La polimerización preferida en suspensión, implica procedimientos por partidas o alternativas, en los que los monómeros se cargan con un

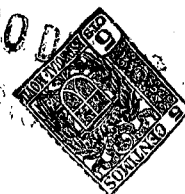
15. medio acuoso que contenga el catalizar necesario y agentes de dispersión precisos. Un método más conveniente, implica el procedimiento semi-continuo en el que el reactor de polimerización que contiene el medio acuoso, se carga con

20. los monómeros deseados, gradualmente, durante el curso de la reacción. Pueden emplearse también métodos completamente continuos que implican la adición gradual de monómeros y la retirada continua de polímero.

25. La polimerización se cataliza por medio de sales, solubles en agua, de peroxi-ácidos, peróxido de sodio, peróxido de hidrógeno, perborato sólido, las sales sódicas de otros peroxi-ácidos y otros compuestos solubles en agua que contengan el grupo peroxi



30. Es posible una gran variación en la cantidad de peroxi-compuesto. Por ejemplo, de 0,1 a 3% en peso del monómero polimerizable son cantidades susceptibles de empleo. El llamado sistema



- catalizador redox, puede usarse también. Los agentes redox son generalmente compuestos en un estado de valencia inferior, que se oxidan fácilmente al estado de la valencia superior, en las condiciones de reacción. Por el empleo de
5. este sistema de reducción-oxidación, es posible obtener la polimerización en grado apreciable, a temperaturas inferiores a las que en otro caso se precisarían. Los agentes "redox" adecuados son dióxido de azufre, bisulfitos de metales alcalinos y de amonio, y el sulfoxilato de formaldehído
10. sódico. El catalizador puede cargarse al principio de la reacción, o puede añadirse continuamente o por incrementos durante la reacción, con objeto de mantener una concentración más uniforme de catalizador en la masa de reacción. El último método es el preferido, por tender a hacer que
15. el polímero resultante sea más uniforme en sus propiedades químicas y físicas.
- Aunque la distribución uniforme de los reactivos en la masa de reacción puede conseguirse por una agitación
20. enérgica, es generalmente conveniente fomentar la distribución uniforme de los reactivos utilizando agentes de mojadura inertes o estabilizadores de emulsión de la misma naturaleza. Constituyen reactivos adecuados para este objeto, las sales solubles en agua de ácidos grasos, tales como el oleato sódico y el estearato potásico, las mezclas de sales de
25. ácidos grasos solubles en agua, tales como los jabones comunes preparados por la saponificación de aceites animales y vegetales; los "jabones amínicos" tales como las sales de trietanolamina y dodecilmetilamina, las sales de ácidos resínicos y las mezclas de los mismos, las sales solubles
30. en agua de semi-esteres de ácidos sulfónicos y alcoholes



- alifáticos de cadena lineal, los hidrocarburos sulfonados, tales como los sulfonatos alquil-arfílicos, y cualquier otro agente de una gran variedad de agentes de mujadura, que en general son compuestos orgánicos que contienen a la vez,
5. radicales hidrófugos e hidrófilos. La cantidad de agentes emulsionador, dependerá del agente especial elegido, de la relación de monómero a emplear y de las condiciones de polimerización. En general, sin embargo, puede emplearse de 0,1 a 1% en peso, sobre la base del peso de los monómeros.
10. Las polarizaciones de emulsiones, se realizan con preferencia en vasijas de vidrio o vidriadas, provistas de medios para la agitación del contenido de las mismas. En general, los dispositivos rotativos de agitación son los medios eficaces para asegurar al íntimo contacto de los
15. reactivos, pero pueden emplearse con éxito otros métodos, por ejemplo la oxidación o la rotación de los reactores. El equipo de polimerización generalmente utilizado, es el convencional en esta técnica, y la adaptación de un tipo especial de aparato a la reacción prevista, queda al
20. albedrío del perito en la materia.
- Los métodos óptimos de polimerización para preparar polímeros de acrílonitrilo formadores de fibras, implican el empleo de reguladores de polimerización para impedir la formación de unidades de polímero de peso molecular excesivo.
25. Constituyen reguladores adecuados los mercaptanos alifático y arílico, el tetracloruro de carbono, el cloroforme, el ditioeglicidol y los alcoholes. Los reguladores pueden usarse en cantidades variables desde 0,001 a 2% sobre la base del peso del monómero a polimerizar.
30. Los polímeros de los que se obtienen los filamentos

263664



de acuerdo con este invento, tienen viscosidades específicas del orden de 0,10 a 0,40. El valor de la viscosidad específica tal como se emplea en esta Memoria, se representa por la fórmula

5.
$$N_{sp} = \frac{\text{Tiempo de circulación de las soluciones de polímero}}{\text{Tiempo de circulación del disolvente en segundo}}$$

en segundos -1

Las determinaciones de la viscosidad de las soluciones de polímero y disolvente se realizan dejando que dichas soluciones circulen por gravedad a 25°C. a través de un tubo capilar para viscosidad. En las determinaciones en este caso, se empleó una solución de polímero que contenía 0,1 g. del polímero disuelto en 100 ml. de N,N-dimetilformamida. Los polímeros más eficaces para la preparación de filamentos son los dotados de propiedades físicas y químicas uniformes, y de peso molecular relativamente elevado.

10. Con referencia a la fig. 1, una solución coagulable en agua, y que contiene un polímero de acrilonitrilo disuelto en N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilformamida, o similar, se hace pasar sometida a presión, desde un depósito de suministro (no representando) a través de un conducto 10 y de este, por un filtro de bujía 11, en el que se separan las partículas no disueltas y de materiales extraños de dicha solución. Corrientemente, se utilizan bombas de engranaje para bombear la solución a través del filtro 11 y llevarla al conjunto de hilera 12, adecuadamente dispuesto debajo de la superficie superior del líquido coagulante, 14 constituido principalmente por glicol polialkilénico y contenido en una artesa o baño de filatura 15, de extremo superior abierto. La solución puede expulsarse a través de un orificio único o de una serie de orificios de la hilera, para formar un

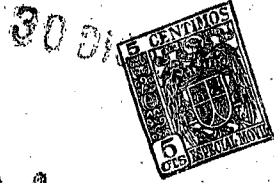
15.

20.

25.

30.

26 36 64



filamento o un haz de filamentos 16. Las corrientes de polímero expulsado, se dirigen a través del líquido 14 una distancia predeterminada y suficiente para hacer que la solución se coagule del modo deseado. Puede emplearse una guía 17 para definir la trayectoria adoptada por los filamentos en el baño 15. Se suministra líquido nuevo 14 a la artesa 15, a través de un tubo 18 (el líquido puede ser glicol polialkilénico o glicol polialkilénico que contenga una cantidad conveniente de disolvente) y se retira de la artesa por el tubo 20.

Los filamentos coagulados se retiran empleando un rodillo 21 debidamente impulsado, u otro medio de avance del hilo; la velocidad periférica del rodillo es, con preferencia tal que esté sincronizada con la velocidad de expulsión, de tal modo que los filamentos durante su recorrido entre la hilera y los rodillos pueden atenuarse, y si se desea, atenuarse hasta el punto inmediatamente inferior al en que se presenta la ruptura de aquellos.

Después de pasar alrededor del rodillo 21 y de un rodillo libre 22, los filamentos se dirigen a una segunda artesa o cuba de filatura 23 que contiene un líquido 24. A la cuba 23 se le suministra líquido nuevo por un tubo 25, y se retira por otro tubo 26. Aunque es muy posible emplear tres o mas cubas conteniendo líquido, solo se han

representado dos, que son las descritas, en gracia a la sencillez. Los filamentos, antes de salir del líquido de la segunda cuba 24 y dirigirse al-rededor de una serie de rodillos adecuadamente impulsados, que se indican en 27 y 28, pasan por debajo de guías 30 y 31. La velocidad periférica de los rodillos 27 y 28 puede ajustarse de modo tal que se comunique a los filamentos 16 una tensión



predeterminada de orientación durante su movimiento en la segunda cuba 23.

5. Al rodillo 27 se le suministra un líquido de lavado, tal como agua caliente, desde un cabezal de rociado o regadera 32; el líquido se recoge en un depósito o bandeja 33. Se comprenderá que la operación de lavado puede realizarse en más de una etapa del procedimiento y empleando otros medios de lavado conocidos. Después de abandonar los rodillos 27 y 28, los filamentos se dirigen
10. a través de un líquido de una tercera artesa o cuba 34 pasando por debajo de guías 35 y 36. El líquido 37 de esta cuba es, normalmente agua, a temperatura elevada. Los filamentos se extraen de la cuba por medio de un rodillo conducido 38 y de un rodillo libre asociado 40 accionados
15. a una velocidad periférica inferior a la de los rodillos 27 y 28, de tal modo que se permite que los filamentos se relajen apreciablemente por completo y se contraigan durante su paso en la cuba 34, a la que se suministra agua limpia a través de un tubo de entrada 41 y se retira por un tubo
20. de salida 42. Se comprenderá que pueden usarse otros medios equivalentes para permitir la contracción o relajación de los filamentos. Por ejemplo, estos pueden dirigirse alrededor de uno o más rodillos cónicos u llevarse progresivamente desde el extremo de mayor circunferencia al
25. extremo de circunferencia menor, estando los rodillos sumergidos en un líquido o aplicando un líquido a sus superficies. Después de la operación de relajamiento, los filamentos se han pasar a través de un baño de líquido de terminado 43, contenido en una cuba 44 y constituido por
30. un lubricante o un agente análogo beneficioso para el



tratamiento. Los filamentos, después de retirarse del líquido 43, se someten al secado. Como se indica en la fig. 1, los filamentos se dirigen alrededor de un par de tambores conducidos de secado 45 y 46 interiormente calentados con vapor o análogo. A continuación, los filamentos se someten a las operaciones adicionales, tales como rizado u ondulado, corte y luego se recogen en forma de fibras cortas, hebra de filamentos continuos, o haces de filamentos.

5.

10.

Como puede observarse el polímero de acrilonitrilo elegido, se disuelve en N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilformamida o similar, para formar una solución de filatura, que se expulsa a través de una hilera en el interior de un baño coagulante, constituido por glicol polialkilénico.

15.

Como antes se indicó, el perfeccionamiento en este caso se obtiene hilando la solución de polímero en el interior de un baño constituido por glicol polialkilénico. La denominación "glicol polialkilénico" tal como se emplea en toda la Memoria y en las reivindicaciones, se refiere a poliéteres que pueden derivarse de óxidos o glicoles

20.

alkilénicos o de otros éteres heterocíclicos, tal como dioxolano, y que pueden representarse por la fórmula $HO (RO)_n H$, en la que R representa un radical alkilénico tal como metileno, etileno, propileno, etc. y n es un entero, por lo menos 4. Se comprenderá que el poliglicol

25.

puede contener sustituyentes inertes; por ejemplo, puede emplearse glicol metoxipolietilénico. No todos los radicales alkilénicos presentes han de ser iguales. Son también útiles los glicoles que contienen una mezcla de radicales tales como en los polímeros en bloque y copolímeros.

30.

Análogamente, pueden emplearse mezclas de poliglicoles de

30 DIC



distintas composiciones o pesos moleculares. Los glicoles útiles en el proceso de este invento, tienen pesos moleculares de 200 como mínimo y pueden tener pesos moleculares tan elevados como 6.000. Los glicoles preferidos son los glicoles polietilénicos que con preferencia tienen pesos moleculares de 600 a 2.000. Estos glicoles, como se ha indicado son líquidos viscosos o sólidos cáreos a la temperatura ambiente. Sin embargo, a temperaturas elevadas se transforman en menos viscosos, y permiten la filatura a estas temperaturas. Aunque se permiten grandes variaciones en las temperaturas del baño de filatura, se prefiere que las temperaturas sean del orden de 50 a 160°C. según el glicol que se utilice.

La fig. 3 es un dibujo preparado partiendo de una microfotografía y representa una vista de parte de un filamento dotado de huecos o cavidades. Los huecos que el filamento contiene, pueden apreciarse también observando una sección transversal del filamento. A causa de la presencia de los huecos, los rayos luminosos que chocan sobre el filamento se dispersan y le comunican un lustre o brillo mate y discreto.

La fig. 4 es un dibujo obtenido de una microfotografía que representa una vista correspondiente de parte de un filamento prácticamente libre de huecos o cavidades. A causa de la ausencia práctica de huecos, el filamento tiene un aspecto lustroso. Los nuevos filamentos de este invento, están prácticamente exentos de huecos y, por tanto, tienen normalmente un aspecto lustroso. Sin embargo, cuando se desee, pueden incorporarse a los filamentos, para obtener productos mates o coloreados,

263664



- materiales de deslustrado, pigmentos y similares. Las diferencias acusadas de los nuevos filamentos de este invento y de los anteriormente conocidos, resultan evidentes cuando la comparación de las estructura filamentosas reticuladas, se realiza con ampliaciones susceptibles de obtenerse empleando un microscopio electrónico.
5. La fig. 5 es una microfotografía electrónica obtenida por medio de las técnicas de la microscopía, con una ampliación de 41.000 veces, de un corte longitudinal de un filamento fabricado de acuerdo con este invento. El corte, así como otros que se representan en los dibujos se preparó utilizando un ultra-microtomo dotado de una cuchilla de cristal. Se obtuvo una muestra inmediatamente después de retirar los filamentos del baño de coagulación.
10. La muestra de filamento se colocó en una substancia potencialmente resinosa. Dicha substancia se polimerizó y el bloque polimerizado que contenía la muestra del filamento se colocó en el mandril de un microtomo, para obtener la sección. Se obtuvieron las secciones del filamento y se recuperaron disolviendo la substancia resinosa en la que estaban empotradas. El espesor de las secciones o cortes, es del orden de 300 a 600 Å. Los filamentos de que se obtuvo una muestra, se fabricaron hilando una solución preparada disolviendo un polímero de acrilonitrilo en N,N-dimetilacetamida e hilando la solución en el baño de coagulación constituido esencialmente por glicol polietilénico de un peso molecular de 1.000. Puede verse la disposición en forma de malla o de red del polímero en los microporos inicialmente existentes en los filamentos recién hilados. Puede observarse la frecuencia
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



en el tamaño de los microporos.

La fig. 6 es una microfotografía electrónica obtenida por medio de la técnica de microscopía electrónica antes descrita. La muestra de filamento observada es idéntica a la muestra de filamento de la fig. 5, excepto que el filamento se tensó seis veces en agua hirviendo. La ampliación es de 44.000 veces. Los microporos y la red del polímero existente en los filamentos recién hilados y orientados, pueden verse claramente.

10. La fig. 7 es una microfotografía electrónica obtenida por medio de la técnica de microscopía antes citada. El filamento de que se obtuvo la muestra, se preparó hilando una solución de polímero de acrilonitrilo disuelto en carbonato de etileno, en un baño de coagulación constituido esencialmente por glicol polietilénico, de un peso molecular de 1.000. Una comparación de la

15. disposición de los microporos y de la red del polímero inicialmente existente en los filamentos recién hilados acusa diferencias apreciables con respecto al tamaño y a la frecuencia o repetición de los microporos. El tamaño de estos en las muestras de filamento representadas en las figs. 5 y 6, es muy inferior al de los microporos de la muestra representada en la fig. 7. Además, la frecuencia de los microporos de las primeras muestras, es mayor, en número, que la de la muestra de red.

25. La fig. 8 es una microfotografía electrónico del filamento de la fig. 7, después de darle una tensión de orientación, de seis veces, en agua hirviendo. En este caso, la ampliación es de 44.000 veces.

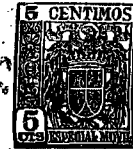
30. Las figs. 9 y 10 representan de qué modo las

263664



5. superficies externas de filamentos hilados y orientados, se rozaron o deshilaoharon por la aplicación de esfuerzos laterales a los mismos. Los filamentos dotados de una resistencia mayor al roce o abrasión acusan una tendencia inferior a rozarse y no presentan un aspecto prematuro de desgaste producido por la red distendida de polímero. Los filamentos obtenidos de acuerdo con este invento, tienen una resistencia más elevada a la abrasión, y consiguientemente, se precisa un esfuerzo lateral superior antes de manifestarse el roce o deshilaohado de la red del polímero.
10. En las fig. 11. las grandes superficies abiertas son los huecos visibles en un microscopio de fase óptica, y las pequeñas aberturas son los microporos antes descritos. Resulta fácilmente evidente la diferencia en los tamaños relativos de huecos y microporos.
15. En general, la solución de filatura puede prepararse calentando y agitando una mezcla de un polímero de acrilonitrilo, finamente dividido, del tipo descrito anteriormente, con un disolvente elegido del grupo constituido por N, N-dimetilacetamida, N,N-dimetilformamida y similares. El porcentaje de polímero con respecto al peso de la solución, depende del polímero o del 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 obvias. Corrientemente, es conveniente una solución que contenga, por lo menos, 10% de acrilonitrilo. La solución de filatura puede mantenerse, antes y durante
20. la extrusión, a temperaturas de 20 a 150°C. aproximadamente.
- 25.
- 30.

30 DIC.



Aunque no está completamente explicado de qué modo el baño coagulante contribuye a la formación de la estructura fibrosa perfeccionada, se cree que el tamaño relativamente grande de las moléculas de glicol

5. polialkilénico, es tal que la entrada de las mismas en los filamentos en coagulación se reduce al mínimo, con lo cual se obtienen filamentos más densos y más compactos.

Los filamentos pueden circular en el interior del año de coagulación una distancia de 5 a 60 cm. o más,

10. mediante el empleo de rodillos de guía y de retirada, adecuadamente separados, como se representa en la fig. 1. Entre la hilera y los rodillos de retirada, los filamentos, como antes se indicó, pueden someterse a una operación de tensado, para obtener una atenuación de los mismos, si

15. se desea.

A continuación del baño de coagulación, se emplea un segundo baño en el que los filamentos reciben una tensión con objeto de aumentar su resistencia y de mejorar por otra parte las propiedades físicas de los mismos.

20. Esta mejora es el resultado de una orientación de las moléculas del polímero a lo largo del eje del filamento. El segundo baño puede contener agua solamente, u puede ser de la misma composición que el baño coagulante aunque más diluido con agua. La temperatura del segundo baño es,

25. con preferencia de 50° a 100° C. prefiriéndose la temperatura más elevada posible. Pueden emplearse relaciones de estiraje de hasta 10 o superiores, dependiendo la cantidad de tensión, de las propiedades deseadas para el hilo. Las relaciones de estiraje preferidas son las comprendidas

30. entre 1, 5 y 8 veces.

30-DIC.



Después de pasar por el baño o baños de coagulación y de tensado, los filamentos se lavan hasta retirar prácticamente por completo el disolvente, si se desea. Esto puede llevarse a cabo pulverizando agua en los filamentos que circulan alrededor de rodillos adecuadamente impulsados. El agua extrae el disolvente de los filamentos al pasar gradualmente desde un extremo a otro de los rodillos. Desde luego pueden utilizarse otros medios de lavado equivalentes. Además, el lavado puede llevarse a cabo antes de aplicar a los filamentos la tensión de orientación, antes indicada.

A continuación puede permitirse, si se desea, que los filamentos se relajen o aflojen. Los filamentos resultantes, relajados en agua caliente o en ebullición, tienen valores de elongación superiores en comparación con los filamentos obtenidos de modo comparable pero sin dejar que se relajen. Cosa sorprendente, los valores más elevados de elongación se obtienen sin sacrificar la tenacidad. Por otra parte, parece existir una relación inversa entre la elongación de los filamentos resultantes y la temperatura a que se comunica a los mismos la tensión de orientación. O sea, para una tensión de orientación dada, los filamentos de mayor elongación se obtienen, generalmente, cuando se emplean temperaturas de tensado inferiores. Como se ha indicado, la etapa de relajación o aflojamiento no es completamente necesaria de acuerdo con este invento, aunque en algunos casos es recomendable. A continuación, los filamentos se secan de modo convencional. Esto puede realizarse con o sin tensión.

De modo bastante inesperado, los filamentos

26 36 64



- obtenidos de acuerdo con este invento, después de abandonar el baño de relajación, tienen una porosidad prácticamente reducida y una superficie lisa y parecida a un espejo. Por tanto, los inconvenientes asociados con el secado bajo tensión, tales como el amarilleado de los filamentos al someterse a elevadas temperaturas locales en los tambores de secado y aparatos análogos empleados en la operación de secado bajo tensión, pueden evitarse, producir sin embargo filamentos de lustre o brillo superior a los filamentos normales hilados en húmedo y secados bajo tensión. El procedimiento a que este invento se refiere permite además la producción de filamentos de denier muy fino. A causa de la elevada tensión de los chorros que este invento permite, como antes se indicó, pueden hilarse con éxito filamentos individuales de un denier tan reducido como 0,25.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los ejemplos siguientes, en los que las partes y porcentajes son ponderales, salvo indicación en contra, se refieren a métodos preferidos de preparación de filamentos de acuerdo con los principios de este invento, que no se limita por los detalles que en dichos ejemplos se indican.
- 20.

Ejemplo 1.

- Se preparó una solución al 20% de un copolímero de 95% de acrilonitrilo y 5% de acetato de vinilo, mezclando intimamente el copolímero en forma pulverizada, con el disolvente N,N-dimetilacetamida, hasta obtener un líquido claro. La solución resultante se enfrió a una temperatura de 50°C., se filtró y se expulsó a través de una hilera sumergida en un baño de coagulación constituido por glicol polietilénico de un peso molecular medio de 1.000. Los
- 25.
- 30.



filamentos así obtenidos se retiraron del baño de coagulación después de un recorrido de 50 cm. en el mismo, y luego se dirigieron a través de un baño de agua hirviendo en el que se les comunicó un estiraje de seis veces. A continuación, los filamentos se secaron haciéndolos pasar alrededor de

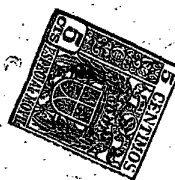
5. tambores de secado giratorios, mantenidos a una temperatura de 125°C. Se obtuvieron muestras de los filamentos en el punto en que salían del baño de coagulación, y se centrifugaron durante 60 segundos para eliminar el exceso de líquidos superficiales. Los análisis de las distintas muestras típicas, figuran en la tabla 1. Se realizaron hilados adicionales utilizando glicol polietilénico de un peso molecular de 600, como líquido coagulante. Este glicol de menor peso molecular, se empleó en presencia de cantidades variables del disolvente dimetilacetamida. Además, se obtuvieron filamentos utilizando un baño de coagulación acuoso compuesto por el 55% de N,N-dimetilacetamida y 45% de agua. Los resultados de esta filaturas se indican también en la tabla 1.

10.

15.

TABLA 1

Composición del baño coagulante.	% de poli- mero en - la muestra	% de disol- vente en - muestra.	% de gli- col o a- agua en muestra.	% de disol- vente pri.ex
Glicol polietilénico (M.W. = 1000)	70	22	8	90
Glicol polietilénico (M.W. = peso molecular medio)	69	23	8	89
95% glicol polietilénico (M.W = peso molecular me- dio) + 5% disolvente	61	30	9	83
90% glicol polietilénico (M.W. = peso molecular me- dio) + 10% disolve.	60	25	15	86
80% glicol polietilénico	60	23	17	87



203664

(M.W. = peso molecular medio) + 20% disol.

55% Disolvente + 45% agua. 35 35 30 67

Es evidente el mayor contenido de polímero de los filamentos hilados utilizando los baños de glicol polímero de este invento, y puede observarse de los datos anteriores, los contenidos de disolvente y de líquido coagulante de los mismos son correspondientemente inferiores. Además, parece que existen diferencias muy pequeñas entre el contejido de disolvente de los filamentos hilados en un baño con el 100% de glicol con respecto al contenido de disolvente de los filamentos hilados en baños con un contenido de hasta el 20% de disolventes; y no se observa diferencia apreciable con respecto al contenido de disolvente cuando el peso molecular del polietileno varía. El hecho de que no existan diferencias acusadas de proporciones de coagulación cuando los baños de glicol se diluyan con el 20% de disolvente muestra que el nivel de disolvente de los baños coagulantes puede mantenerse a un nivel de hasta el 20% como mínimo.

Se obtuvieron resultados comparables a los anteriores, hilando una solución al 20% de una mezcla de copolímero constituida por 80-90% de un copolímero de 97% de acrilonitrilo y 3% de acetato de vinilo, y una cantidad suficiente de un copolímero de 50% de acrilonitrilo y 50% de 2-metil-5-vinilpiridina, para dar un contenido total de vinil-piridina de alrededor del 6% en peso de la mezcla.

Ejemplo 2.

Para determinar el efecto del peso molecular de los glicoles polímeros, y de las temperaturas del baño

263664



coagulante sobre la tensión y coagulación de los filamentos de polímero de acrilonitrilo, se realizaron una serie de filaturas utilizando distintas composiciones de baño de coagulación, y temperaturas de los mismos. El copolímero de 95% de acrilonitrilo y 5% de acetato de vinilo, se disolvió en N,N-dimetil acetamida, para formar una solución al 18%, que se expulsó a través de una hilera con orificios de un diámetro de 0,0035 de pulgada.

5.

10.

El efecto del aumento en las temperaturas de los baños y en el peso molecular del glicol sobre la tensión de los chorros, puede observarse en la tabla 2, en la que los resultados de utilizar distintos baños conteniendo glicol, se comparan con los resultados cuando se utilizan baños de agua y una mezcla de disolvente/agua.

15.

TABLA 2.

20.

25.

30.

Composición del baño.	Temperatura del baño.	Aspecto de la hecha.	Tensión máxima del corch
Agua	40° C.	Opaco	1.8
Agua	60° C.	Opaco	2.5
Agua	80° C.	Opaco	3.3
Glicol etilénico	30° C.	Claro	1.5
Glicol etilénico	60° C.	Oscuro	2.5
Glicol etilénico	80° C.	Opaco	3.3
Glicol etilénico	100° C.	Opaco	5.7
Glicol etilénico	120° C.	Opaco	11.5
35/45 disolvente/agua	40° C.	Opaco	1.7
55/45 disolvente/agua	60° C.	Opaco	2.5
55/45 disolvente/agua	80° C.	Opaco	3.7
55/45 disolvente/agua	100° C.	Opaco	4.9
Glicol polietilénico 600	40° C.	Claro	1.5
Glicol polietilénico 600	60° C.	Claro	3.0



	Glicol polietilénico 600	80° C.	Ligeramente oscuro.	4.0
	Glicol polietilénico 600	100° C.	Oscuro	6.0
	Glicol polietilénico 600	120° C.	Opaco	15.0
	Glicol polietilénico 1000	60° C.	Claro	3.0
5.	Glicol polietilénico 1000	80° C.	Claro	5.0
	Glicol polietilénico 1000	100° C.	Claro	8.0
	Glicol polietilénico 1000	120° C.	Oscuro	15.0

10. Parece existir un aumento general en la tensión máxima del chorro, como función de la temperatura. Para baños de bajo peso molecular (agua, disolvente/agua, y glicol etilénico) la temperatura y no la composición del baño parece ser la variable importante, mientras que en un baño con glicol polietilénico, el efecto de la composición del mismo es aditivo con el efecto térmico, para dar tensiones más elevadas con el peso molecular creciente a un temperatura dada.

15.

Un aspecto opaco de la hebra indica una estructura interna esponjosa, mientras que un aspecto claro indica una estructura más densa y más homogénea.

20. Se obtuvieron cortes transversales del filamento, que se observaron con un microscopio de fase óptica, para determinar la influencia en ellos de la temperatura y del peso molecular del glicol polietilénico utilizado en el baño coagulante. Para una temperatura dada del baño, existe una mejora progresiva en la uniformidad y la suavidad de la superficie de los filamentos, al aumentar el peso molecular del baño. Existe una tendencia menos pronunciada pero todavía apreciable, a la mayor irregularidad, con los aumentos de temperatura para una composición dada del baño de glicol. La sección transversal típica de la hebra o hilo

25.

30.

263664

3001



hilado en el baño de glicol polietilénico, es algo parecida a la forma de herradura, y el filamento recuerda una cita plana enrollada longitudinalmente hasta que casi coinciden sus bordes.

5. Se comprobó que la tensión ulterior es menos afectada por la composición del baño, que la tensión del chorro. La máxima tensión ulterior asequible para las soluciones de polímero hiladas en el baño de glicol polímero, fué del orden de 7,5 a 10 veces con una media de 8,5 veces. La misma

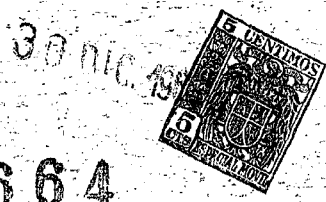
10. solución de polímero hilada en mezclas disolvente/agua proporcionó en general una máxima tensión o estiraje ulterior inferior a 7 veces, independientemente de la temperatura del baño o de la relación disolvente/agua. Esto indica que las estructuras filamentosas obtenidas empleando baño de glicol pueden aceptar tensiones o estirajes más elevados que los normalmente se obtienen empleando baños acuosos o de coagulación.

Ejemplo 3.

20. Se preparó una solución al 20% del copolímero de 95% de acrilonitrilo y 5% de acetato de vinilo en N,N-dimetilacetamida, y se expulsó en el interior de baños coagulantes constituidos por glicol polietilénico de 1.000 y 4.000 de peso molecular para determinar el efecto de los baños en las velocidades de filatura y en el orden de los denier.

25. A 95°C. se obtuvieron con gran facilidad velocidades de hasta 152,3 m/minuto. Aprovechando la gran amplitud de tensado o estiraje de los chorros proporcionada por los baños de glicol polímero, fué posible hilar deniers desde un número tan elevado como 8 por filamento, hasta 0,5 por filamento, e inferiores, con la misma hilera. Se obtuvieron deniers

30.



tan reducidos como 0,25 por medio de una hilera con orificios de diámetros de 0,002 de pulgada a velocidades de filatura de 61 a 76,25 m/minuto. Estas filaturas no plantearon problemas especiales de filatura. Con un baño acuoso, no fué posible hilar filamentos de un denier individual inferior a 1,5 en condiciones análogas.

5.

Ejemplo 4.

El polímero de acrilonitrilo, en solución, del ejemplo 3, se hiló en el interior de un baño coagulante constituido por partes iguales de glicoles polietilénicos mezclados, con pesos moleculares de 400 y 1.000. Una parte de los filamentos resultantes se hicieron pasar a través de un baño que contenía un lubricante para la hebra y un agente anti-estático; los filamentos sin este tratamiento, podían compararse favorablemente con aquellos. Se comprobó que aún sin la aplicación de terminado, los filamentos tienen un tacto suave y agradable y solo precisaban la aplicación de un terminado anti-estático, para su aplicación satisfactoria al tejido.

10.

15.

20.

Ejemplo 5.

Se realizaron una serie de filaturas en las que se expulsó en distintos baños coagulantes, como se indica en la tabla 3, una solución al 20% del copolímero de 95% de acrilonitrilo y 5% de acetato de vinilo en N,N-dimetilacetamida.

25.

En la tabla citada se indican también los valores de la tenacidad y elongación para distintas fibras hiladas en los baños de glicol, junto con los datos de controles comparativos hilados en baños acuosos.

263664



TABLA 3

	Composición del baño	Temperatura baño no.	Estirado veces.	Denier del filamento.	Tenacidad g/denier	Elongación %
	55% disolvente + 45% agua.	55° C.	5.0	2.60	3.08	16
5.	Glicol polietilénico M.W. = peso molecular medio.	100° C.	5.0	2.62	2.72	23
	Glicol polietilénico M.W. = peso molecular medio.	100° C.	5.0	2.55	3.69	24
	Glicol polietilénico M.W. = peso molecular medio.	100° C.	5.0	2.43	3.76	24
10.	Glicol polietilénico M.W. = peso molecular medio.	100° C.	5.0	2.55	3.34	23
	Glicol polietilénico M.W. = peso molecular medio.	100° C.	6.0	2.68	4.07	19
	Glicol polietilénico M.W. = peso molecular medio.	100° C.	8.0	2.84	4.48	17
15.	55% disolvente + 45% agua.	50° C.	4.4	3.00	2.67	17
	Glicol polietilénico MW. = peso molecular medio	95° C.	2.0	2.82	1.98	42
20.	Glicol polietilénico M.W. = peso molecular medio	95° C.	3.0	2.88	2.80	32
	Glicol polietilénico M.W = peso molecular medio	95° C.	4.0	2.90	3.08	26
	Glicol polietilénico M.W. = peso molecular medio	95° C.	5.0	2.94	3.97	23
25.						

Como podía esperarse, la tenacidad o resistencia a la tensión de los filamentos hilados en los baños de glicol polímero, depende del grado de tensión de orientación aplicada a la fibra. Análogamente, la elongación muestra una característica relación inversa con respecto a la proporción de estirado.



5. Puede observarse de los datos anteriores, que para una relación dada de tensión o estirado, los filamentos hilados en los baños de glicol polímero, muestran en general valores más elevados para la elongación y la tenacidad, que los acusados por los controles acuosos. Es también evidente, que los filamentos hilados en los baños de glicol polímero tienen un equilibrio de elongación y tenacidad superior al de los controles.

Ejemplo 6.

10. La solución de polímero de acrilonitrilo del ejemplo 3, se hiló en un baño coagulante constituido por glicol polietilénico de un peso molecular medio de 4.000. Los filamentos resultantes se trataron como en el ejemplo 1, con un estirado ulterior de 7 veces a los mismos. Los filamentos terminados tenían deniers variables entre 4 y 9 con tenacidades de 2,7 a 3,2 g/denier y elongaciones de 17-27%.

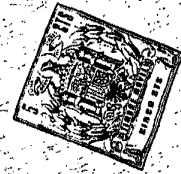
Ejemplo 7.

20. Se disolvió en N,N-dimetilformamida, un homopolímero de acrilonitrilo, para formar una solución del mismo al 18%. La solución resultante se hiló en un baño que contenía glicol polietilénico de un peso molecular medio de 1.000. Se recogieron muestras con una variedad de tensiones ulteriores que acusaron las propiedades físicas indicadas en la tabla 4.

TABLA 4.

<u>Número.</u>	<u>Estirado veces.</u>	<u>Denier del filamento.</u>	<u>Tenacidad g/denier.</u>	<u>Elongación %.</u>
1	3.5	3,0	2.6	32
2	4.3	3.2	3.3	26
3	5.5	3.2	4.3	23
4	6.5	3.7	4.4	21

25.



263664

EJEMPLO 8.

La solución de polímero de acrilonitrilo del ejemplo 3, se expulsó en una serie de baños de coagulación constituidos por glicol polipropilénico de distintos pesos moleculares.

5. Los resultados de estos experimentos se resumen en la tabla 5.

TABLA 5.

Número	Peso molecular del baño	Estirado veces:	Denier del filamento.	Tenacidad g/denier.	Elongación %
1	1025	9.3	3.0	3.0	28
10. 2	425	7.5	2.5	4.5	19
3	425	4.5	2.5	3.8	25
4	425	5.5	2.5	4.2	23
5	425	6.5	2.5	4.5	20

15.

EJEMPLO 9

La solución de polímero de acrilonitrilo del ejemplo 3, se hiló en un baño de coagulación, a 90°C. que contenía glicol metoxi-polietilénico, de un peso molecular medio de 750. Los filamentos resultantes se trataron luego, como en el ejemplo 1, con estirados de 4 a 6 veces. Los filamentos terminados tenía resistencias a la tensión de 3-4 g/denier y elongaciones de 20 a 30%.

20.

EJEMPLO 10

Se mezclaron 88 partes de un copolímero de 95% de acrilonitrilo y 5% de acetato de vinilo, con 12 partes de polivinil-pirrolidona, y la mezcla resultante se disolvió en N-N-dimetilacetamida, para formar una solución al 20%, que se expulsó en un baño constituido por glicol polietilénico de un peso molecular medio de 1.000. Los filamentos resultantes

25.



263664

5. se trataron del modo descrito en el ejemplo 1, con un estirado de seis veces a los mismos. Los filamentos terminados tenían un exceso del 10% de polivinilpirrolidona, y una capacidad perfeccionada de teñido con muchos tintes. Los filamentos acusaban una tenacidad de 3,9 g/denier y una elongación de 21%.

EJEMPLO 11.

10. Se preparó una solución de filatura disolviendo un copolímero de 94% de acrilonitrilo y 6% de acetato de vinilo, en N,N-dimetilacetamida. A 30°C. se expulsaron muestras de la solución de filatura a través de una hilera, al interior de un baño de coagulación constituido esencialmente por glicol polietilénico de un peso molecular de 1000
15. mantenido a 93°C. Los filamentos se retiraron del baño de coagulación después de recorrer en el mismo una distancia de 60 cm. En estas condiciones, se comprobó que los filamentos estaban constituidos por 42,2% de polímero de acrilonitrilo, 9,2% de N,N-dimetilacetamida y 48,6% de glicol polietilénico. Los filamentos se hicieron pasar luego a través de
20. un baño de agua de lavado. Se comprobó que los filamentos estaban formados por 47,6% de polímero de acrilonitrilo, 2,1% de N,N-dimetilacetamida, y 50,3% de agua.

25. Para los fines de comparación, la misma solución de hilado de polímero de acrilonitrilo se expulsó de modo análogo al interior de un baño de coagulación constituido por 55% de N,N-dimetilacetamida y 45% de agua, a 50°C. Los filamentos retirados del baño de coagulación en este caso, contenían 28,7 % de polímero de acrilonitrilo, 40% de N,N-dimetilacetamida y 31,3% de agua. Los filamentos se
30. hicieron pasar luego a través de un baño de agua de lavado,

263664



como anteriormente. Se comprobó que los filamentos estaban constituidos por 26,9% de polímero de acrilonitrilo, 0,04% de N,N-dimetilacetamida y 73,1% de agua.

5. Estos datos indican que, de acuerdo con este invento, los filamentos inmediatamente después de la coagulación contienen un porcentaje de polímero más elevado y, por tanto, son más densos. Además, es evidente que el secado de los filamentos lavados obtenidos por este invento, puede realizarse fácilmente y precisa menos calor y menos tiempo de secado,

10. con respecto a los controles hilados en medio acuoso. Esto se debe al contenido inferior de humedad y a la estructura inicialmente más densa de los filamentos.

Ejemplo 12.

15. Se estudió la mejora obtenida por este invento con respecto a la resistencia al roce de los filamentos convertidos en tejidos.

20. Se preparó una solución de filatura disolvente en N,N-dimetilacetamida una mezcla de (A) un copolímero de 97% de acrilonitrilo y 3% de acetato de vinilo con (B) un copolímero de 50% de acrilonitrilo y 50% de 2-metil-5-vinilpiridina, que contenía 6% de vinil piridina con respecto al peso de la mezcla.

La mezcla de polímero tenía una viscosidad específica de 0,25 y la solución de filatura contenía el 18% de sólidos. Esta

25. solución se expulsó a 50°C. a través de una hilera de mil orificios, cada uno de 0,003 de pulgada, al interior de un baño constituido esencialmente por glicol polietilénico de un peso molecular de 1.000. La temperatura del baño de coagulación se conservó a 100°C. El haz de filamentos formados se

30. dirigió a través del baño una distancia de 90 cm. y luego se separó a razón de 12 m. por minuto, estableciéndose la propor-

263664



- ción de retirada en relación con la proporción de estirado, de tal modo que los filamentos se sometieran a una relación de estiraje de 1,1 entre la hilera sumergida en el baño de coagulación y el medio empleado para la retirada de los
5. filamentos del baño citado. A continuación, los filamentos se hicieron pasar al interior de un segundo baño de estirado, mantenido a 100°C. y que contenía esencialmente agua. Después de haber recorrido m/ una distancia de 30 cm. en el segundo baño, los filamentos se retiraron a razón de 42,7 m/minuto
10. para aplicar a los filamentos una estirado de 3,5 veces aproximadamente. Los filamentos se hicieron pasar después alrededor de un par de rodillos separados, 30 a 40 veces, con una longitud total de filamentos alrededor de los rodillos de unos 36 m. cada vez. Se pulverizó sobre los filamentos
15. agua de 50 a 80°C., durante el recorrido de aquellos alrededores de los rodillos, para su lavado. Después de la operación de lavado, los filamentos se secaron haciéndoles pasar alrededor de un conjunto de tambores colentados.

- De modo análogo se obtuvieron filamentos adicionales
20. en las mismas condiciones que acaban de describirse, excepto que en este caso se comunicó a los filamentos una tensión de orientación de 6,5 veces y antes de secarlos se hicieron pasar por un baño de relajado constituido por agua a 100°C. con los filamentos retirados del mismo en una proporción tal
25. que permitía su contracción del 10% en longitud.

- Para fines de comparación adicional, la solución de polímero de filatura se hiló en un baño coagulante acuoso de una composición del 55% de N,N-dimetilacetamida (DMA) y 45% de agua. Este baño se conservó a 55°C. Los filamentos
30. recibían una tensión de orientación de 4,5 veces, y se

30 DIC 70

3664



sometían a una operación de templeo o recocido como antes se indicó.

5. En cada uno de los casos los filamentos resultantes recibían una torsión accesoria de 3-5 vueltas por pulgada y con ellos se confeccionó una tira de punto de 14 cabos en una máquina tricotosa. Las tiras o cintas resultantes se ensayaron a continuación en una máquina Stoll para rozamiento hasta la ruptura. La resistencia a la abrasión figura en la tabla 6.

10.

TABLA 6.

<u>Composición del baño.</u>	<u>% de relajado.</u>	<u>Ciclos para ruptura</u>	
		<u>Húmedo.</u>	<u>Seco.</u>
PEG 1000	0	892	820
PEG 1000	10%	1122	766
DMA + H ₂ O	---	316	358

15.

El estudio anterior indica que se obtiene una mejora general en la resistencia a la abrasión cuando los filamentos del polímero de acrilonitrilo se obtienen de acuerdo con este invento. Además, la resistencia al roce de los filamentos en húmedo, es algo mejor que la de los filamentos en seco.

20.

Sin embargo, debe observarse que los filamentos obtenidos usando baños acuosos convencionales tienen una resistencia a la abrasión, en seco, mayor que en húmedo.

Ejemplo 13.

Se hilaron en un baño de coagulación a 95°C.

25.

muestras de la solución de filatura antes descrita en el ejemplo 12. Se utilizaron baños compuestos por glicoles polietilénicos de pesos moleculares 1.000 y 400. En cada uno de los casos, los filamentos se retiraron del baño de coagulación después de haber recorrido en él una distancia de 60 cm.

30.

La proporción de retirada se estableció en relación con la

263664



proporción de expulsión, de tal modo que los filamentos se sometieran a una proporción de estirado de 0,8. Los filamentos a continuación, se lavaron, recogieron, helaron y secaron en vacío sin tratamiento ulterior adicional. En la tabla 7 se indican los datos de la extensión superficial de los filamentos así obtenidos.

TABLA 7.

Composición del baño.	Superficie de la fibra interna.	Densidad de la fibra.	Relación de superficie	Diámetro de los poros.	Frecuencia de poros &
PEG 1000	180 m ² /g	0.81gm/cc	1,48	120 Å	3050 x 10 ¹⁴
PEG 400	141	0.62	1.89	315	440 x 10 ¹⁴

& Número de poros por gramo de fibra.

Para fines de comparación, la misma solución de filatura se hiló en un baño de coagulación acuoso constituido, aproximadamente, por 50% de agua y 50% de N,N-dimetilacetamida. La extensión superficial interior de estos filamentos obtenidos de acuerdo con el método convencional de filatura en húmedo, era de 100 m²/g. Otros datos comparativos son los siguientes: densidad de la fibra, 0,49 g./cc.; relación de superficies, 2,42; diámetro de los poros, 340 Å; frecuencia de los poros 62 x 10¹⁴.

Ejemplo 14.

De acuerdo con un método conocido, la mezcla de polímeros descrita en el ejemplo 12. se disolvió en carbonato de etileno. La solución resultante contenía 19% de sólidos. La solución se expulsó, a 100°C., a través de una hilera de 100 orificios, cada uno de 0,0035 de pulgada de diámetro, al interior de un baño que contenía glicol polietilénico de peso molecular 1.000 y se conservaba a 100°C. Los filamentos así obtenidos, se lavaron hasta retirar todo el disolvente,

263664



se recogieron, helando y secaron en vacío sin tratamiento ulterior adicional. La superficie de la fibra interior era de 12,5 m²/g. Otros datos comparativos son los siguientes:

Densidad de la fibra 0,6 g/cc.; relación de superficie,

5. 1,95; diámetro de los poros, 4.000 Å y frecuencia de los poros 2,5 x 10¹³. Los filamentos terminados poseían un aspecto muy mate.

Este invento hace posible la obtención de filamentos de polímero de acrilonitrilo dotados de un equilibrio

10. óptimo de propiedades longitudinales y laterales, y eminentemente adecuados para su empleo en la industria textil. Estos filamentos tienen una elongación superior, conseguida sin

menoscabo de la tenacidad y que permite que los filamentos sean mas resistentes y puedan absorber más energía sin romperse. Además, los filamentos están prácticamente exentos de

15. huecos y tienen un aspecto altamente lustroso o brillante. Por la adecuada selección de relaciones de tensión o estirado, es posible de acuerdo con este invento, obtener un filamento

de equilibrio elongación/tenacidad equivalente al de los filamentos hilados en medio normalmente acuoso, sometidos

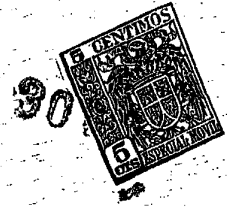
20. al templeo o recocado. Consiguientemente, utilizando el baño de glicol de peso molecular elevado de este invento, puede eliminarse la etapa de templado o recocado, sin menoscabo

de las propiedades físicas de la hebra con respecto al equilibrio de elongación, y resistencia a la tracción. De acuerdo

25. con este invento, no es necesario secar los filamentos bajo tensión, para obtener una estructura satisfactoriamente densa de las fibras Además, el procedimiento de este invento

conduce facilmente al empleo en escala comercial, sin apreciables modificaciones del equipo convencional. La superficie de

- 30.



203604

los filamentos hilados en el interior de un baño de glicol polietilénico de peso molecular elevado, a que este invento se refiere, es relativamente suave y lisa y prácticamente libre de hoyos en la superficie que caracterizan a los filamentos

5. hilados en baños acuosos. La superficie lisa de los filamentos dá por resultado un brillo muy elevado. La dición de un producto para el deslustrado, tal como el dióxido de titanio, hace opacos los filamentos pero no oculta el brillo superficial. La ebollución o recodido, tiene generalmente poco efecto sobre el aspecto de los filamentos.
- 10.

El secado de los filamentos obtenidos de acuerdo con este invento, se realiza facilmente y precisa poco calor. Es de importancia el hecho de que los filamentos acusen menos tendencia a fibrilarse, según demuestran los ensayos normales de fibrilación, o deshilachado, en comparación con los filamentos hilados en medio acuoso. Sin reconocerse, los filamentos obtenidos de acuerdo con este invento tienen resistencias a la abrasión comparables o superiores a las de los filamentos hilados en baño acuoso, que se han sometido al recocido. A los peritos en la materia los resultaran evidentes otras muchas ventajas de este invento.

15.

20.

Toda desviación de la descripción anterior, que se adapte a este invento, se trata de que está incluida dentro del alcance de las reivindicaciones siguientes:

25.

N O T A

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 este

30.



263664

invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Norteamérica el 4 de Enero de 1960, nº ser. 314, 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

5.

Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE FILAMENTOS DE POLIMEROS DE ACRILONITRILLO"; caracterizándose por lo siguiente:

10.

1ª.- Procedimiento de obtención de filamentos de polímeros de acrilonitrilo, caracterizado por comprender el disolvente dicho polímero en un disolvente elegido del grupo constituido por N,N-dimetilacetamida y N,N-dimetilformamida; el expulsar la solución resultante a través de un orificio preparado, sumergido en un baño coagulante

15.

constituido esencialmente por glicol polialkilénico, de un peso molecular de 200 a 6.000, menos del 10% de agua y hasta el 20% del disolvente elegido, precipitándose así dicho polímero, de su solución, en forma de filamento; el retirar dicho filamento del baño de coagulación; el tensar el filamento citado en grado apreciable, y el secarlo, con lo cual se forma un filamento denso de una superficie lisa.

20.

2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el polímero de acrilonitrilo es un copolímero que contiene por lo menos 80% en peso de acrilonitrilo y hasta el 20% en peso de otro monómero mono-olefínico.

25.

3ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el polímero es poli(acrilonitrilo).

30.

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

30 nic



26 366 4

de vinilo.

5. 5ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el polímero de acrilonitrilo es una mezcla de un copolímero de 80 a 99% de acrilonitrilo y 20 a 1% de otro monómero mono-olefínico y un copolímero de 10 a 70% de acrilonitrilo y 90 a 30% de una amina heterocíclica terciaria vinil-sustituído y la mezcla citada tiene una proporción total de amina heterocíclica terciaria vinil-sustituída, de 2 a 10% sobre la base del peso de la mezcla.
10. 6ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el disolvente es N,N-dimetilacetamida.
- 7ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el disolvente es, N,N-dimetilformamida.
15. 8ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el glicol polialkilénico del baño coagulante es glicol-polietilénico.
- 9ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el glicol polialkilénico del baño coagulante, es glicol-polipropilénico.
20. 10ª.- Procedimiento de obtención de filamentos de polímeros de acrilonitrilo, caracterizado por comprender las etapas de preparar una solución que contenga dicho polímero, disolviendo éste en un disolvente elegido del grupo formado por N,N-dimetilacetamida y N,N-dimetilformamida; de expulsar la solución resultante en una corriente haciendo pasar dicha solución a través de un orificio de una hilera dispuesta en un baño coagulante constituido esencialmente por glicol polialkilénico de un peso molecular de 200 a 6.000, menos de 10% de agua y hasta el
- 25.
- 30.

263364

263364



- 20% del disolvente elegido; de tensar el filamento así formado entre la cara de la hilera y el punto de extracción del baño coagulante, para atenuar aquél; de retirar el filamento así formado del baño coagulante; de hacer pa
5. ra dicho filamento a través de un baño de agua caliente y de tensar el repetido filamento en presencia de agua caliente, para orientar las moléculas del mismo; de lavar el filamento por contacto con agua, y de secar y recoger después el repetido filamento.
10. 11ª.- Procedimiento, según reivindicación 10ª, caracterizado porque el filamento se seca sometido a tensión apreciable.
- 12ª.- Procedimiento, según reivindicación 10ª, caracterizado porque el filamento, antes de secarlo, se
15. deja relajar en un líquido caliente, para permitir que dicho filamento se contraiga.
- 13ª.- Procedimiento, según reivindicación 10ª, caracterizado porque el disolvente es N,N-dimetilacetamida.
- 14ª.- Procedimiento, según reivindicación 10ª,
20. caracterizado porque el disolvente es N,N-dimetilformamida.
- 15ª.- Procedimiento, según reivindicación 10ª, caracterizado porque el glicol polialkilénico del baño coagulante es glicol polietilénico.
- 16ª.- Procedimiento, según reivindicación 10ª,
25. caracterizado porque el glicol polialkilénico del baño coagulante es el glicol polipropilénico.
- 17ª.- Procedimiento de obtención de filamentos de polímeros de acrilonitrilo, caracterizado por permitir la fabricación de un filamento normalmente lustroso molecularmente orientado y de tipo textil, partiendo de un
- 30.

30/11/71



polímero de acrilonitrilo y que esté prácticamente exento de porosidad, y por estar dotado de una extensión superficial de fibra interna, del orden de aproximadamente 150-500 m²/g. de filamento; esta extensión superficial es una medida de las superficies combinadas que definen los espacios intersticiales submicroscópicos estrujados; las superficies están separadas entre sí una distancia de unos 300 Å como máximo medida antes de la orientación del filamento y el estrujado de dichos espacios; la frecuencia de estos es del orden de, aproximadamente, 200-2.000 x 10¹⁴ por gramo de dicho filamento.

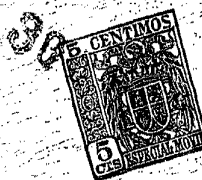
18ª.- Procedimiento de obtención de filamentos de polímeros de acrilonitrilo, caracterizado por permitir la fabricación de un filamento normalmente lustroso, molecularmente orientado y de tipo textil, partiendo de un polímero de acrilonitrilo de una viscosidad específica de 0,1 a 0,4, prácticamente libre de porosidad, y además por tener una extensión superficial de fibra interna del orden de 150 a 500 m². por gramo de filamento; esta extensión superficial es una medida de las superficies combinadas que definen los espacios intersticiales submicroscópicos estrujados; las superficies están separadas entre sí una distancia de 300 Å como máximo medida antes de la orientación del filamento y del estrujado de dichos espacios, cuya frecuencia es del orden de 200-2.000 x 10¹⁴ por gramo de filamento, siendo por lo menos de 40.000 el número medio de dichos espacios por milímetro de longitud de dicho filamento tomado a lo largo de un plano longitudinal.

19ª.- Procedimiento de obtención de filamentos



de polímeros de acrilonitrilo, caracterizado por permitir la fabricación de una hebra de filamentos continuos constituida por una pluralidad de filamento según lo especificado en la reivindicación 18ª.

5. 20ª.- Procedimiento de obtención de filamentos de polímeros de acrilonitrilo, caracterizado por permitir la fabricación de una hebra hilada formada por una serie de fibras contas constituida por filamentos según lo especificado en la reivindicación 18ª.
10. 21ª.- Procedimiento de obtención de filamentos de polímeros de acrilonitrilo, caracterizado por permitir la fabricación de un filamento normalmente lustroso, molecularmente orientado y de tipo textil, caracterizado por partirse de un copolímero de por lo menos 80 % en peso de acrilonitrilo y hasta el 20% de otro monómero mono-olefínico y prácticamente libre de porosidad, y además, por tener una extensión superficial de fibra interna de unos 150-500 m². por gramo de filamento; la mencionada extensión superficial es una medida de las superficies combinadas que definen los espacios intersticiales submicroscópicos estrujados; las superficies están separadas una distancia de 300 Å como máximo, medida antes de la orientación del filamento y del estrujado de dichos espacios. La frecuencia de estos es de unos 200-2.000 x 10¹⁴ por gramo de filamento; el número medio de estos espacios por milímetro de longitud de dichos filamentos, tomado a lo largo de un plano longitudinal, es de 40.000 por lo menos.
20. 22ª.- Procedimiento, según reivindicación 21ª, caracterizado porque el monómero mono-olefínico es el acetato de vinilo.
- 30.



263664

23ª.- Procedimiento de obtención de filamentos de polímeros de acrilonitrilo, caracterizado por permitir la fabricación de una hebra de filamentos constituida por una pluralidad de filamentos según reivindicación 22ª.

5. 24ª.- Procedimiento, de obtención de filamentos de polímeros de acrilonitrilo, caracterizado por permitir la fabricación de un filamento normalmente lustroso, molecularmente orientado y de tipo textil, partiendo de una mezcla de polímero formada por un copolímero de 80 a 99% de acrilonitrilo y de 20 a 1% de otro monómero mon-cléfinico y un copolímero de 10 a 70% de acrilonitrilo y 90 a 30 % de una amina heterocíclica terciaria vinil-sustituída; dicha mezcla tiene una proporción total de amina heterocíclica terciaria, vinil-sustituída, de 2 a 10 %
10. sobre la base del peso de dicha mezcla, y está prácticamente libre de porosidad, y además, por tener una extensión superficial de ficha interna de 150 - 500 m². por gramo de dicho filamento; la mencionada extensión superficial es una medida de las superficies combinadas que
15. definen espacios intersticiales submicroscópicos estrujados; las superficies están separadas por una distancia de 300 Å como máximo, medida antes de la orientación del filamento y del estrujado de dichos espacios, cuya frecuencia es de 200 - 2.000 x 10¹⁴ por gramo de dichos filamentos siendo por lo menos de 40.000 el número medio de dichos espacios por milímetro de longitud del filamento citado, tomada a lo largo de un plano longitudinal.

20. 25ª.- Procedimiento, de obtención de filamentos de polímeros de acrilonitrilo, caracterizado por permitir la fabricación de un filamento normalmente lustroso,
25. 30. mitir la fabricación de un filamento normalmente lustroso,

263664



5. molecularmente orientado y de tipo textil, partiendo de un copolímero de por lo menos 80% en peso de acrilonitrilo y hasta el 20% de otro monómero mono-olefínico y prácticamente libre de porosidad y además, por tener una extensión superficial de fibra interna de 150-500 m². por gramo de dicho filamento; dicha superficie es una medida de las superficies combinadas que definen espacios intersticiales submicroscópicos estrujados; las superficies están separadas por una distancia de 300 Å como máximo, medida antes de la
10. orientación de los filamentos y del estrujado de dichos espacios, cuya frecuencia es de 200-2.000 x 10¹⁴ por gramo de dicho filamento; siendo por lo menos de 40.000 el número medio de dichos espacios por milímetro de longitud de dicho filamento, tomada a lo largo de un plano longitudinal, y
15. además, por acusar una mayor resistencia a la abrasión, en húmedo que en seco.

- 26^a.- Procedimiento de obtención de filamentos de polímeros de acrilonitrilo, caracterizado por permitir la fabricación de un filamento normalmente lustroso,
20. molecularmente orientado y de tipo textil, partiendo de una mezcla de polímeros, de un copolímero de 80 a 99% de acrilonitrilo y 20 a 1% de otro monómero mono-olefínico, y de un copolímero de 10 a 70% de acrilonitrilo y 90 a 30% de una amina heterocíclica terciaria, vinil-sustituída; la
25. mezcla citada tiene una proporción total de amina heterocíclica terciaria vinil-sustituída, de 2 a 10% sobre la base del peso de la mezcla, y prácticamente libre de porosidad, y además por tener una extensión superficial de fibra interna de 150-500 m². por gramo de filamento; la mencionada
30. extensión superficial es una medida de las superficies

30 DIC.



263604

- combinadas que definen espacios intersticiales sub-microscópicos estrujados; la superficies están separadas, por una distancia de 300 Å como máximo, medida antes de la orientación del filamento y del estrujado de dichos espacios, cuya frecuencia es de 200-2.000 x 10¹⁴ por gramo de dichos elementos, siendo de 40.000 como mínimo el número medio de dichos espacios por milímetro de longitud de dicho filamento tomado a lo largo de un plano longitudinal; y además, por acusar una resistencia a la abrasión mayor en húmedo que en seco.
5. 10. 27^a.- Procedimiento de obtención de filamentos de polímeros de avrilonitrilo; Caracterizado por permitir la fabricación de un filamento normalmente lustroso, molecularmente orientado y de tipo textil, partiendo de un copolímero de, por lo menos 80% en peso de acrilonitrilo y hasta 20% de otro monómero mono-olefínico, prácticamente exento de porosidad; y además, por tener una extensión superficial de fibra interna de 150-500 m². por gramo de dicho filamento; la mencionada extensión superficial es una medida de las superficies combinadas que definen espacios intersticiales submicroscópicos estrujados; las superficies estan separadas por una distancia de 300 Å como máximo, medida antes de la orientación del filamento y el estrujado dichos espacios, cuya frecuencia es de 200-2.000 x 10¹⁴ por gramo de dicho filamento siendo de 40.000 por lo menos el número medio de espacios por milímetro de longitud del filamento tomada a lo largo de un plano longitudinal; y, además,, por acusar una resistencia a la abrasión más elevada en húmedo que en seco, y por precisar una tensión de por lo menos 1/gdenier, para la elongación del 4% en agua a 37,8°C.
15. 20. 25. 30.



263664

28ª.- Procedimiento de obtención de filamentos de

polímeros de acrilonitrilo, caracterizado por permitir la fabricación de un filamento normalmente lustroso, molecularmente orientado y de tipo textil, partiendo de una mezcla

5. de polímero de un copolímero de 80 a 99% de acrilonitrilo y 20 a 1% de otro monómero mono-olefínico y un copolímero de 10 a 70% de acrilonitrilo y 90 a 30% de una amina heterocíclica terciaria vinil-sustituída; la mezcla citada tiene una proporción total de amina heterocíclica terciaria vinil-sustituída, de 2 a 10% sobre la base del peso de la mezcla, y prácticamente libre de porosidad; y, además, por tener una extensión superficial de fibra interna de 150-500 m². por gramo de filamentos; la mencionada extensión superficial es una medida de las superficies combinadas que definen espacios intersticiales submicroscópicos estrujados;
10. las superficies están separadas por una distancia de 10 a 300 Å, medida antes de la orientación del filamento y del estrujado de dichos espacios, cuya frecuencia es de 200-2.000 x 10¹⁴ por gramo del filamento, siendo de 40.000, por lo menos, el número medio de dichos espacios por milímetro de longitud del filamento, tomada a lo largo de un plano longitudinal; y, además, por acusar una resistencia a la abrasión mayor en húmedo que en seco y por precisar una tensión de un gramo por denier, como mínimo, para una elongación del 5% en agua a 37,8°C.
- 15.
- 20.
- 25.

29ª.- Procedimiento de obtención de filamentos de

polímeros de acrilonitrilo, caracterizado por permitir la fabricación de una hebra de filamentos continuos constituida por una serie de filamentos según lo especificado en la reivindicación 27ª.

30.



263664

30^a.- Procedimiento de obtención de filamentos de polímeros de acrilonitrilo, caracterizado por permitir la fabricación de una hebra de fibras cortas preparadas con filamentos de acuerdo con lo especificado en la reivindicación 28^a.

31^a.- Procedimiento de obtención de filamentos de polímeros de acrilonitrilo, caracterizado por permitir la fabricación de un filamento reticulado recién hilado obtenido de un polímero de acrilonitrilo sintético, de cadena linear o formador de fibras, y además por tener una densidad aparente de por lo menos $0,7 \text{ g. por cm}^3$, y una relación de superficies de 1,5 a 1,1 y, además, por tener una extensión superficial de fibra interna de 150 - 500 m², por gramo de filamento; dicha extensión superficial define espacios intersticiales sub-microscópicos; las superficies están separadas por distancias de 300 Å como máximo y la frecuencia de los mencionados espacios es de $200-2.000 \times 10^{14}$ por gramo de dicho filamento.

32^a.- Procedimiento de obtención de filamentos de polímeros de acrilonitrilo, caracterizado por permitir la fabricación de un filamento reticulado recién hilado obtenido de un polímero de acrilonitrilo, sintético, de cadena lineal, formador de fibras, constituido por un copolímero de por lo menos 80% en peso de acrilonitrilo y hasta el 20% de otro monómero mono-olefínico, y además, por tener una densidad aparente de por lo menos $0,7 \text{ g/cm}^3$, y una relación de superficies de 1,5 a 1,1, y además, por tener una extensión superficial de fibra interna de 150-500 m². por gramo de filamento; la extensión superficial citada define espacios intersticiales submicroscópicos; las superficies están



separadas por una distancia de 300 Å como máximo y la frecuencia de dichos espacios es de $200-2.000 \times 10^{14}$ por gramo de filamento.

33ª.- Procedimiento, de obtención de filamentos de polímeros de acrilonitrilo, caracterizado por permitir la fabricación de filamento especificado en la reivindicación 32ª, en el que el monómero mono-olefínico es de acetato de vinilo.

34ª.- Procedimiento de obtención de filamentos de polímeros de acrilonitrilo, caracterizado por permitir la fabricación del filamento según reivindicación 32ª, en el que el polímero de acrilonitrilo es una mezcla de un copolímero de 80 a 99% de acrilonitrilo y 20 a 1% de otro monómero mono-olefínico, y un copolímero de 10 a 70% de acrilonitrilo y 90 a 30% de una amina heterocíclica terciaria vinil-sustituída; la mezcla citada tiene una proporción total de amina heterocíclica terciaria vinil-sustituída, de 2 a 10% sobre la base del peso de la mezcla.

35ª.- Procedimiento de obtención de filamentos de polímeros de acrilonitrilo, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado con los dibujos que se acompañan.

Esta memoria consta de cincuenta y nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

THE CHEMSTRAND CORPORATION.

J. GOMEZ REBO Y MODEY
P. D.

263664



FIG. 1.

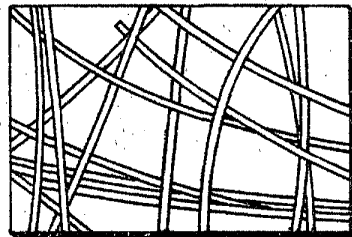
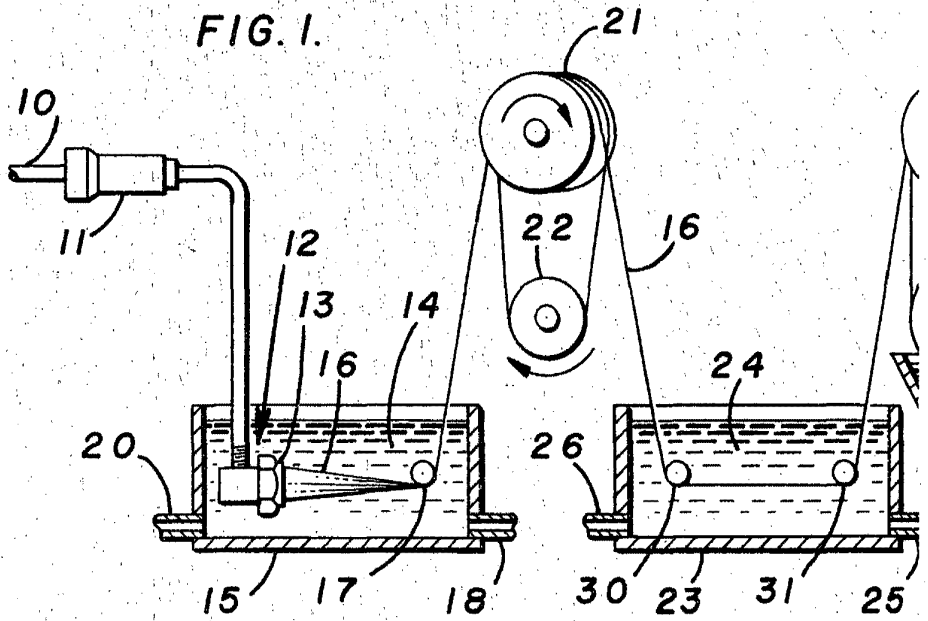
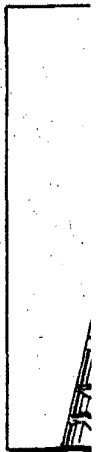
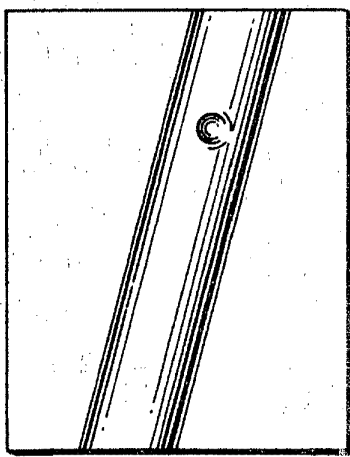
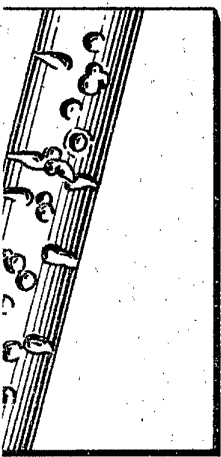
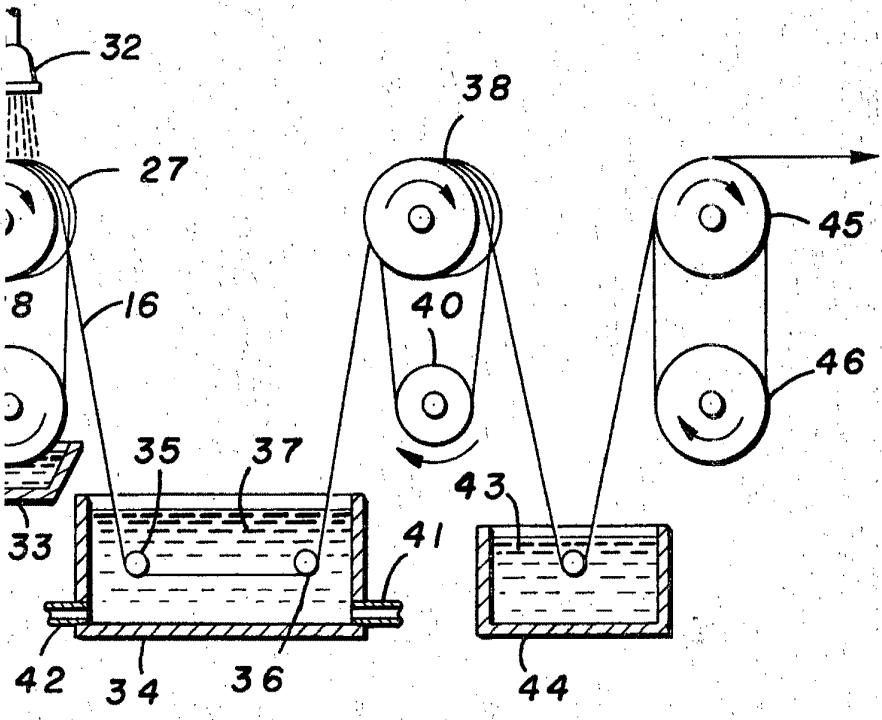


FIG. 2.



FI

263004



3.

FIG. 4.



MOCAIA VARIANTE

263864

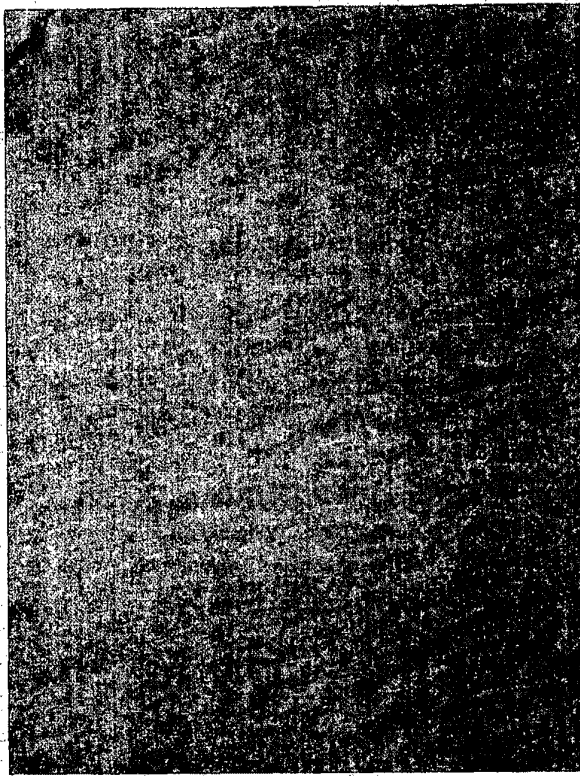


FIG. 5

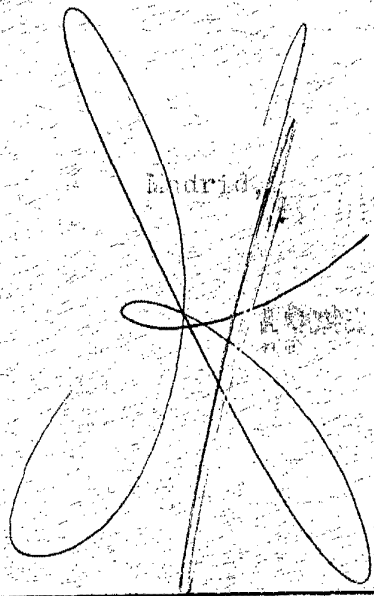
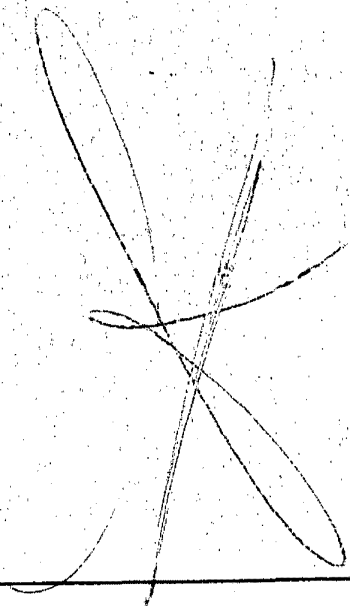




FIG.6



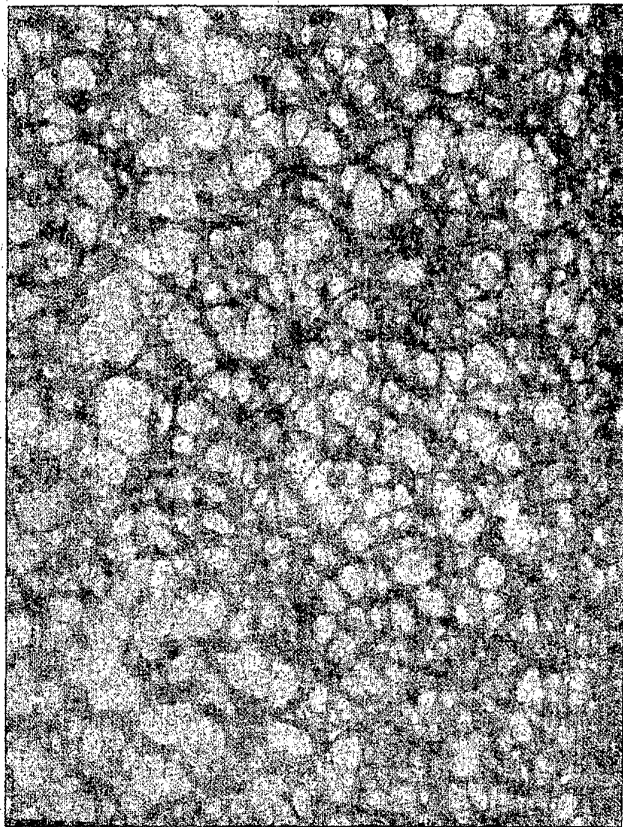


FIG. 7



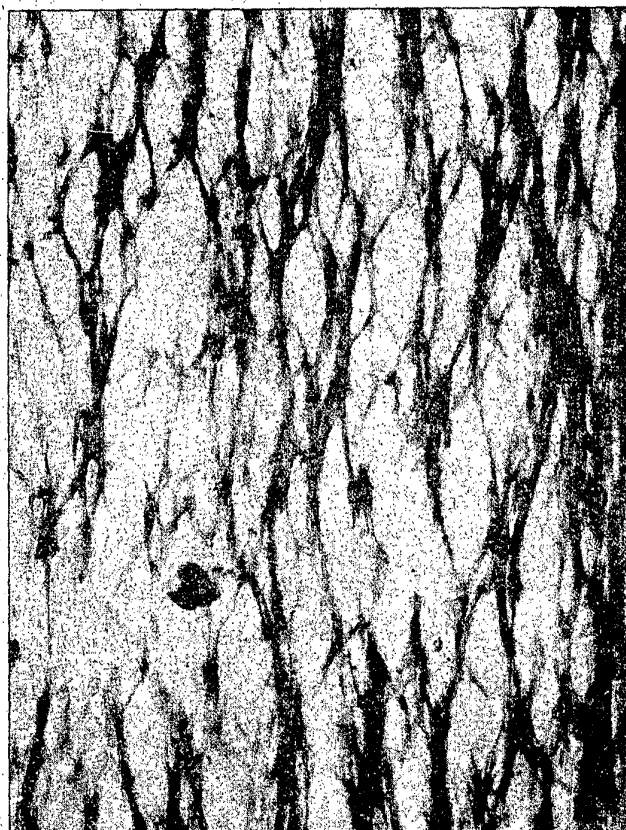
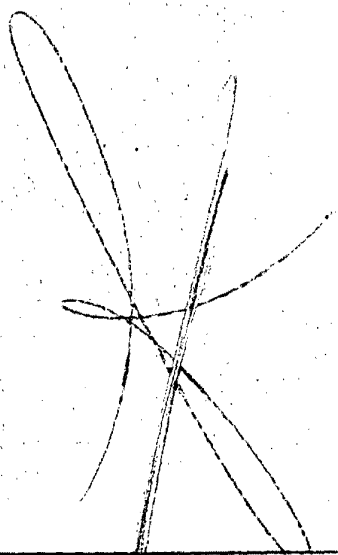


FIG. 8



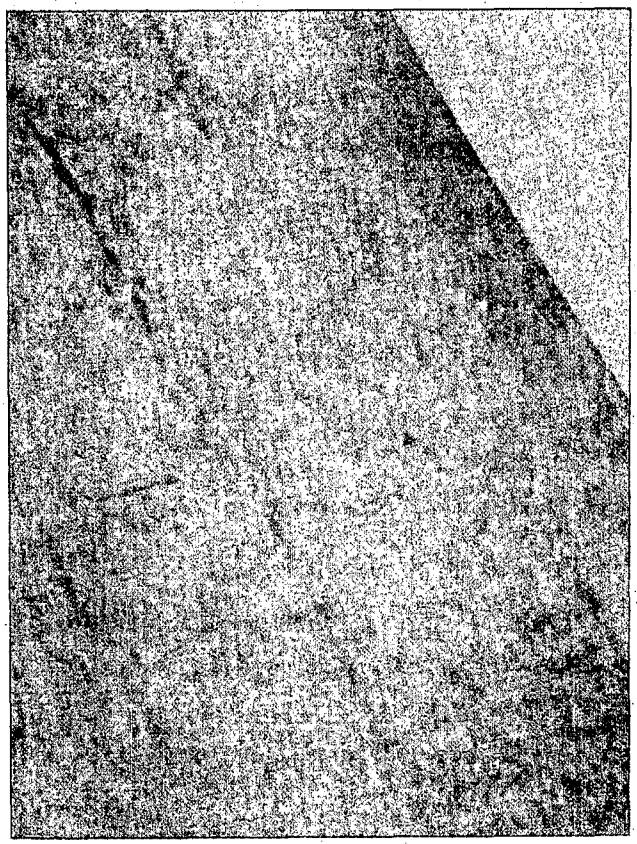


FIG. 9



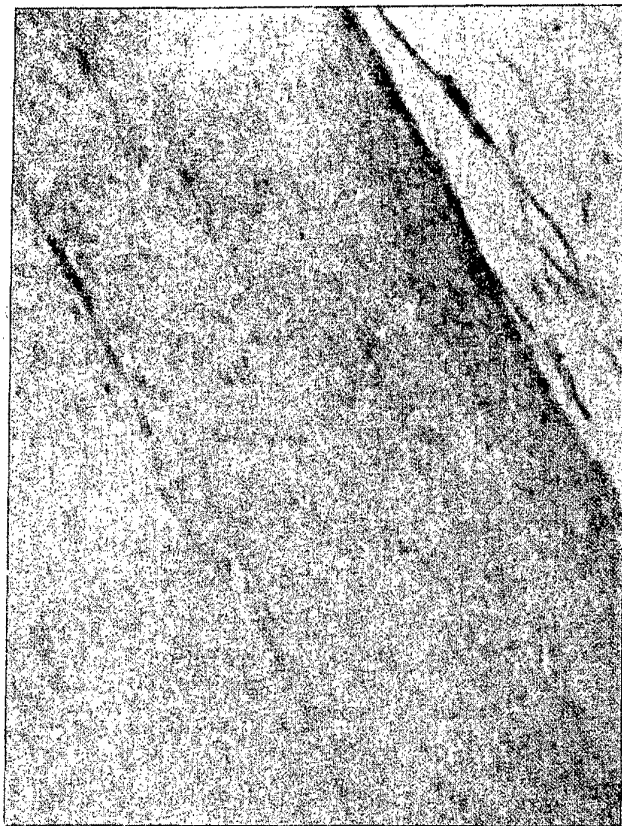


FIG.10



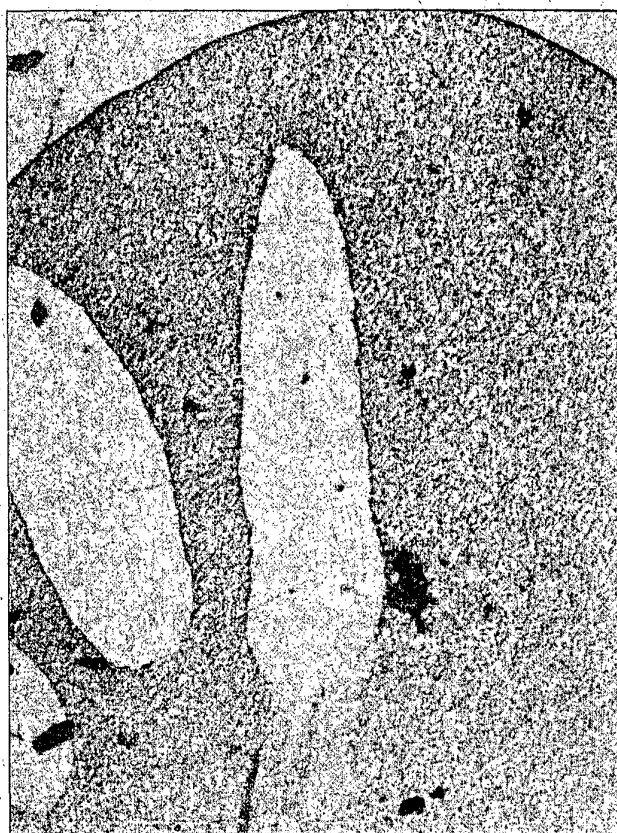


FIG. II

