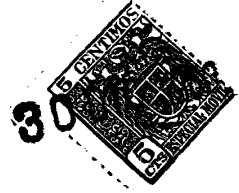


263665



Memoria Descriptiva

sobre:

"Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal n^o 254.304 concedida en 7 de marzo de 1960, por "PROCEDI-
MIENTO PERFECCIONADO PARA LA OBTENCION DE HILADOS DE POLI-
MEROS DE ACRILONITRILLO".

263665

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

Este invento se refiere a la fabricación de artículos moldeados, perfeccionados, tales como fibras, filamentos, hilos e hebras y similares obtenidos partiendo de polímeros de acrilonitrilo. Más especialmente, este

5. invento se refiere a este tipo de artículos moldeados,



caracterizados por tener un aspecto normalmente lustroso y por poseer un equilibrio óptimo de propiedades longitudinales y laterales, y a un procedimiento para obtenerlos.

- A causa de la inestabilidad térmica de los
5. polímeros de acrilonitrilo, los filamentos de éstos, se obtienen disolviendo dichos polímeros en un disolvente adecuado y luego eliminando el disolvente de una corriente de solución en circulación, para obtener los filamentos de la misma. Comercialmente, los filamentos de polímeros
 10. de acrilonitrilo se preparan por el procedimiento de filatura en seco, o por el proceso de filatura en húmedo, como es bien conocido. Las técnicas específicas elegidas resultan de un compromiso o transacción entre las propiedades del hilo o hebra, los aspectos económicos de la técnica
 15. implicada y otras consideraciones. Con el empleo de cada procedimiento, existen ventajas e inconvenientes asociados. Por ejemplo, la filatura en seco tiene la ventaja de poderse emplear velocidades de filatura considerablemente superiores a las que pueden conseguirse en la filatura en húmedo.
 20. Además, en la solución empleada en la filatura en seco, puede tolerarse un porcentaje superior de sólidos con respecto al que se utiliza en la filatura en húmedo ya que, entre otras cosas, la solución se hila a temperaturas
 25. relativamente elevadas. Desgraciadamente, los mejores disolventes para los polímeros de acrilonitrilo no son tan volátiles como sería de desear, para usarse en el proceso de filatura en seco, en el que el disolvente se elimina en gran proporción, por evaporación en el aire u otro gas
 30. inerte adecuado. En vista del hecho de que por lo menos el 75% del disolvente se elimina en forma gaseosa en el



proceso de filatura en seco, han de aplicarse grandes cantidades de calor a la solución de filatura, así como a los filamentos expulsados, para facilitar la retirada de tales cantidades de disolvente en un período de tiempo razonable. Las cantidades de calor así necesarias, pueden afectar adversamente a las propiedades de los filamentos producidos, especialmente en cuanto al color.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Quando se extrae disolvente de una corriente expulsada de solución de filatura, en un baño de coagulación, durante la filatura en húmedo, se presenta la solidificación del polímero en forma filamentosa. Normalmente, durante la coagulación existe una difusión en dirección interior de líquido del baño coagulante al interior de los filamentos que experimentan la coagulación, así como un movimiento correspondiente en dirección exterior, del disolvente hacia el baño de coagulación. Los líquidos de disolución y del baño, pueden intercambiarse de tal modo que los filamentos resultantes contengan gran cantidad de huecos o cavidades, en toda su longitud, susceptiblemente de apreciarse claramente mediante un microscopio de fase óptica. Los filamentos que contienen estos huecos o espacios sin llenar, no poseen las propiedades físicas deseadas, y precisas para algunos usos finales. Por ejemplo, estos filamentos tienen un aspecto carente de lustre o brillo, una menor tenacidad o resistencia a la tensión y una inferior resistencia a la abrasión con respecto a los filamentos exentos de huecos.

Para eliminar esta debilidad física que los filamentos presentan inherentemente, se aplican etapas especiales de tratamiento secundario durante la fabricación de los filamentos. La tenacidad o resistencia a la tracción



- de los filamentos, se mejora en alto grado por distintos modos de tensión o estiraje que orientan molecularmente moléculas del polímero y que, además, tienden a estrujar dichos huecos. Para estrujar por completo los mencionados
5. huecos, los filamentos pueden secarse a temperaturas bastante elevadas, sometidos a tensión, formándose así una estructura filamentosa más densa. La técnica anterior ha comprobado que la tenacidad de los filamentos resulta satisfactoria mediante dichos tratamientos secundarios de
 10. aquellos. Sin embargo, la tenacidad es principalmente una propiedad longitudinal de los filamentos, y la tenacidad satisfactoria no es la respuesta completa a la consecución de filamentos dotados de un equilibrio óptimo de propiedades. En muchos usos finales la resistencia a la abrasión y
 15. a la rotura por flexión (vida flexada) son muy importantes. Estas propiedades pueden considerarse como laterales, para distinguirlas de las longitudinales. Aunque el secado bajo tensión proporciona la ilusión de formar filamentos sin huecos en ellos, en realidad los huecos solamente
 20. están apretujados entre sí. Aunque los huecos apretujados no disminuyen las propiedades longitudinales de los filamentos en ningún grado apreciable, se ha comprobado que los esfuerzos laterales hacen que los filamentos se deshilen o se rompan. En otros términos los filamentos dotados de
 25. huecos que solamente se han estrujado, son lateralmente débiles. La técnica ha comprobado que las propiedades laterales de los filamentos pueden mejorarse apreciablemente sometidos estos a una operación de temple o recocido, que comprende una serie de tratamientos de presión elevada y
 30. reducida aplicada a dichos filamentos. Mas especialmente,



- el recocido o temple puede realizarse colocando los filamentos de polímero de acrilonitrilo en una cámara cerrada, sometiéndolos a una temperatura y a una presión elevadas en presencia de vapor húmedo, y evacuando luego la cámara.
5. Este ciclo de tratamiento, se repite cuantas veces sea preciso. Se comprenderá que esta operación de recocido o temple se ha citado anteriormente como costosa y lenta. El suprimir la etapa de recocido o templeo en el tratamiento secundario de los filamentos acrílicos hilados en húmedo,
10. dá por resultado un filamento dotado de una tendencia a abrirse o recuperar el estado fibroso y, por tanto, los filamentos tienen una baja resistencia a la abrasión o roce. Esta tendencia a recuperar el estado fibroso, se reduce al mínimo templando o recociendo los filamentos.
15. Se cree que la mejora es el resultado de que las superficies intercaras de los huecos apretujados, se convierten en más difícilmente separables.
- Además de la posible presencia de los huecos visibles mediante un microscopio de fase óptica, que se
20. presentan en los filamentos de polímeros de acrilonitrilo coagulados en un baño de coagulación acuosa, el microscopio electrónico ha demostrado la existencia de una estructura reticulada en los filamentos que acusa una red de poros submicroscópicos, o espacios intersticiales, la mayoría de
25. los cuales comunican entre sí. Estos poros, en filamentos recién hilados, o sea filamentos que se han coagulado sin haberse sometido a ningún tratamiento secundario que produzca un cambio pronunciado en la estructura de los mismos, son perfectamente observables mediante un microscopio
30. electrónico. Los polímeros que constituyen los filamentos



parece que adoptan la forma de una red o malla de cordones integralmente unidos. La red o malla del polímero tiene una forma que se asemeja a la de un tamiz de malla extremadamente fina, aunque los intersticios, corrientemente,

5. son de un tamaño y una forma algo irregular. Los microporos que existen en los filamentos obtenidos por técnicas ordinarias de filatura en húmedo, al salir del baño de coagulación, son más o menos esféricos, con la red del polímero limitando dichos espacios intersticiales. Las
10. distancias a través de estos espacios son, corrientemente de 250 Å a 300 Å, o superiores. La frecuencia de presentación de los microporos en los filamentos obtenidos por técnicas corrientes de filatura en húmedo, empleando baños de coagulación acuosos, puede calcularse mediante un c
15. microscopio electrónico y es corrientemente de 35-90 x 10¹⁴ aproximadamente, por gramo de polímero. La presencia de estos poros, se cree que explica la densidad anómalamente baja de los filamentos normales al abandonar el baño de coagulación. En este punto, la densidad aparente de los
20. filamentos obtenidos por técnicas corrientes de filatura en húmedo, empleando baños coagulantes acuosos, es comunmente alrededor de 0,4 a 0,5 g. por cm³.

Se observará que los huecos visibles a través de un microscopio de fase óptica, son bastante distintos

25. de los microporos o espacios intersticiales invisibles con dicho aparato, pero fácilmente aparentes mediante un microscopio electrónico. Así pues, la denominación "huecos" utilizada en esta memoria significa espacios cerrados u hoyos superficiales del filamento, visibles mediante un
30. microscopio de fase óptica, y que no contienen polímero de

263065



- acrilonitrilo, tanto si los espacios comprendidos contienen un fluido como si estan estrujados. La denominación "microporo" usada en esta Memoria significa espacios u hoyos superficiales cerrados, diminutos, de los filamentos,
5. invisibles mediante un microscopio de fase óptica, pero apreciables con un microscopio electrónico, y que no contiene polímero de acrilonitrilo, tanto si los espacios encerrados contienen un fluido como si estan apretujados o estrujados.
10. Cuando los filamentos recién hilados se someten a tensión, estos microporos, como es de esperar, adoptan la forma geométrica de un elipsoide. El estrujado ulterior de la estructura porosa de los filamentos, debido a la presencia de estos microporos, puede llevarse a cabo
15. secando los filamentos bajo tensión, a una temperatura elevada. El recocido de los filamentos hace menos separables las superficies de las intercaras intersticiales de los microporos. Así pues, el recocido se considera como una etapa importante para lograr las propiedades físicas laterales aceptables en los filamentos.
20. De acuerdo con un aspecto de este invento, el tamaño y la frecuencia de los espacios intersticiales estan relacionados entre sí en cuanto a la obtención de filamentos que presenten una combinación óptima de propiedades
25. longitudinales y laterales. Así pues, se proporciona un método por el cual el tamaño y la frecuencia de los microporos normalmente presentes se cambian en alto grado para obtener filamentos dotados de dichas propiedades. Además, se ha encontrado un método para la fabricación de
30. filamentos de polímeros de acrilonitrilo, en el que se



combinan determinados aspectos deseables de los dos procedimientos de filatura en seco y en húmedo, del modo más favorable, a condición de que los filamentos se traten mediante las etapas de este invento, tal como se describe

5. más adelante. Aunque el método comprende facetas de los procedimientos de filatura en seco y en húmedo, es más afin al procedimiento de filatura en seco, dado que la coagulación de los filamentos se realiza en un baño líquido.
10. Constituye un objeto de este invento, el proporcionar filamentos y similares, de polímeros de acrilonitrilo, dotados de una combinación ventajosa de propiedades físicas laterales y longitudinales. Otros objeto es proporcionar un procedimiento para obtener estos filamentos
15. por modificación del proceso convencional de preparación de filamentos de polímero de acrilonitrilo. Otros objetos resultan evidentes de la descripción siguiente de este invento, y de las reivindicaciones.

En general, estos objetos se logran de acuerdo
20. con este invento, expulsando de modo continuo una solución de un polímero de acrilonitrilo, a través de un número deseado de orificios de una hilera dispuesta en el aire u otro medio gaseoso inerte, y dirigiendo continuamente las corrientes o filetes así formados, de la solución, una
25. corta distancia a través del medio, en el que solamente una proporción muy pequeña de disolvente, si alguno existe, se evapora en el medio ambiente, en forma de gas. Las corrientes o filetes se hacen pasar a continuación por el interior de un líquido que es un precipitante para el
30. polímero y un medio de extracción para el disolvente, tal

263665



- como un baño coagulante acuoso. En el baño líquido, las corrientes de polímero se coagulan en forma de filamentos por la eliminación considerable de estos, del disolvente en estado líquido. Con preferencia, el disolvente empleado
5. es N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilformamida, o similares, y, preferentemente, el baño coagulante está constituido esencialmente por disolvente y agua. Empleando el disolvente preferido y la composición del baño citada, manteniendo a la vez la temperatura del baño entre los límites críticos
10. de temperatura de $+10^{\circ}\text{C}$. a -40°C ., con preferencia entre $+10^{\circ}\text{C}$ y 15°C ., los filamentos obtenidos poseen muy ventajosas propiedades físicas y difieren, en estructuras, de otros filamentos de polímero de acrilonitrilo hasta ahora conocido en la técnica, El grado de expulsión o
15. extrusión del polímero, y la velocidad de eliminación de los filamentos del baño coagulante están relacionados de tal modo que los filamentos se someten a una relación de estiraje de 0,8-20. Sin embargo, los filamentos pueden estirarse en este punto hasta inmediatamente por debajo
20. de la condición en que se presenta la ruptura del filamento. Con preferencia, la relación de estiraje está comprendida entre 0,5 y 5 veces. A menudo, se desean relaciones de estiraje o tensión más elevadas, para obtener mayores velocidades de filatura. Relación de estiraje o tensión
25. es una denominación conveniente para designar la atenuación o contracción que a menudo se presenta durante distintas etapas en la producción de filamentos artificiales. La relación de estiraje o tensión es el número resultante de la división de la velocidad de extracción, por la
30. velocidad de alimentación de los filamentos, entre dos

263665



- puntos dados. En la producción de filamentos hilados en húmedo, la relación de estiraje aplicada a la atenuación o contracción en el baño coagulante, es la cifra conseguida o alcanzada dividiendo la longitud medida de filamentos
5. por la que debería haberse obtenido, de acuerdo con el grado de expulsión del polímero a través de la hilera. La mayor parte de la atenuación o contracción, si se desea que en los filamentos exista atenuación, se presenta mientras las corrientes de polímero atraviesan el corte
10. espacio de aire que separa la cara de la hilera y la superficie superior del líquido del baño coagulante, sin que se realice tensión alguna, o sea por lo menos muy reducida, en el baño de coagulación. Después de pasar a través del baño de coagulación una distancia suficiente,
15. los filamentos se retiran de modo continuo del mismo y se dirigen a un segundo baño, con preferencia compuesto por agua caliente, donde se elimina el disolvente adicional que permanece en los filamentos coagulados, y se comunica a los mismos una tensión o estiraje considerables, para
20. orientar las moléculas de dichos polímeros. Después de esta operación, se deja que los filamentos se relajen de modo continuo sometidos a una tensión reducida, en un líquido caliente o en una atmósfera de gas caldeado y/o a continuación se secan de modo continuo. La necesidad de
25. la relajación continua, depende de las condiciones de filatura empleadas. Se ha comprobado que cuando se emplea N,N-dimetilacetamida o N,N-dimetilformamida como disolvente del polímero de acrilonitrilo, y cuando se utiliza un baño coagulante acuoso formado principalmente
30. por agua y disolvente y mantenido dentro de los límites

263665

30



- críticos de temperatura de + 10°C. y -40°C, la etapa de relajado puede omitirse, inesperadamente, obteniéndose sin embargo filamentos de tipo textil. Además, no es necesario secar los filamentos sometidos a tensión, toda vez que
5. estos se hallan exentos de huecos y al secarse a la temperatura ambiente, relajados o sometidos a tensión, presentan densidades correspondientes a los filamentos normalmente producidos, secados bajo tensión, para asegurar el estrujado de los huecos y microporos de los mismos.
10. Para la mejor comprensión de este invento, se hará referencia a los dibujos adjuntos, que forman parte de esta Memoria y en los que.
- La fig. 1 es una vista en corte vertical parcial, que representa esquemáticamente una disposición de un
15. aparato del tipo susceptible de emplearse para la aplicación del procedimiento a que este invento se refiere;
- La fig. 2, es una vista esquemática que representa los filamentos obtenidos, secados por un medio distinto para la desecación;
20. La fig. 3 es un esquema de circulación que representa las etapas sucesivas utilizadas en la aplicación del procedimiento de este invento.
- La fig. 4 es un esquema de circulación que representa las etapas sucesivas utilizadas en la aplicación
25. de un aspecto importante del procedimiento de este invento,
- La fig. 5 es una reproducción de una microfotografía con una ampliación de unas 100 veces, de filamentos de polímero de acrilonitrilo del tipo textil, que tienen el aspecto de varillas suaves o lisas y vítreas.
30. La fig. 6 es una reproducción de una microfoto-



grafía, de mayor ampliación, de un filamento de un polímero de acrilonitrilo que contiene numerosos huecos en su longitud.

5. La fig. 7 es una reproducción de una microfotografía de un filamento de polímero de acrilonitrilo, prácticamente libre de huecos.

10. La fig. 8 es una microfotografía electrónica, con una ampliación de 41.000 veces y representa en corte longitudinal la estructura microporosa existente en los filamentos nuevos, recién hilados.

15. La fig. 9 es una microfotografía electrónica con una ampliación de 44.000 veces y representad el corte longitudinal de la estructura microporosa existente en el filamento recién hilado de la fig. 8, despues de haberle sometido a un estiraje de orientación, empleando una relación de estirado de 6.

20. La fig. 10 es una microfotografía electrónica con una ampliación de 41.000 veces y representa en sección longitudinal la estructura microporosa existente en filamentos recién hilados, conocidos con anterioridad.

25. La fig. 11 es una microfotografía electrónica, con una ampliación de 44.000 veces, y muestra en corte longitudinal la estructura microporosa del filamento representado en la figura mediante anterior, despues de haberlo sometido a una tensión de orientación, empleando una relación de estiraje de 6.

30. La fig. 12, es una microfotografía electrónica con una ampliación de 26.000 veces y representa, en corte longitudinal, la estructura interna y en perfil de una superficie de filamentos tejidos en húmedo y orientados,



con anterioridad conocidos, y estrujados por haberse secado bajo tensión.

5. La fig. 13 es una microfotografía electrónica con una ampliación de 26.000 veces, y representa la estructura de la superficie dehilachada del filamento de la fig. 13, después de someterlo a esfuerzos laterales.

10. La fig. 14 es una microfotografía electrónica con una ampliación de 11.000 veces, y representa las diferencias notables entre los huecos y los microporos existentes en filamentos de polímeros de acrilonitrilo recién hilado, y

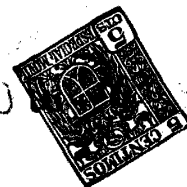
La fig. 15 es una vista esquemática de un aparato sencillo de laboratorio, para el ensayo de abrasión.

15. Este invento proporciona nuevos filamentos, que difieren acusadamente de los filamentos de polímero de acrilonitrilo anteriores, hilados en húmedo. Como antes se indicó, los nuevos filamentos se obtienen disolviendo un polímero de acrilonitrilo en N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilformamida o similares, y expulsando la solución

20. resultante a través de un espacio de aire y al interior de un baño coagulante constituido principalmente por agua y el disolvente elegido. Con objeto de obtener los nuevos filamentos de este invento, el baño de coagulación debe mantenerse por debajo de + 10°C. La temperatura inferior

25. empleada, se limita al punto preciso por encima del cual la mezcla de agua y disolvente del baño de coagulación se congela. El empleo de una temperatura tan baja, como -40°C. resulta posible cuando se emplean determinadas mezclas binarias. Los filamentos reciben una tensión de

30. orientación, y se secan.



203665

- Los nuevos filamentos de este invento, son de calidad de tipo textil, y están molecularmente orientados. La denominación "calidad de tipo textil" se refiere a las características necesarias para los filamentos textiles,
5. las fibras usadas en los tejidos, y similares, con respecto a la resistencia, elongación, etc., con objeto de que puedan convertirse en telas aceptables. Los filamentos se fabrican también partiendo de un polímero de acrilonitrilo y están prácticamente exentos de porosidad. El estar
10. prácticamente exentos de porosidad significa que la densidad de los filamentos se aproxima estrechamente, o corresponde, a la del polímero de acrilonitrilo de que aquellos se obtienen. Los filamentos se caracterizan especialmnete por presentar una extensión superficial de
15. la fibra interna del orden de 150-500 m²/g. de filamento. La extensión superficial interna de los filamentos es la extensión superficial total de los mismos, menos la superficie externa geométrica de aquellos, y se mide como se describen mas detalladamente a continuación. La exten-
20. sión superficial interna, es por tanto, una indicación del número de microporos en la estructura filamentosa reticulada. Esta superficie se mide y observa mejor analizando una muestra de los filamentos coagulados al avandonar el baño de coagulación. Teniendo en cuenta el
25. hecho de que los microporos en la estructura filamentosa final parecen acoplarse entre sí, la extensión superficial interna es realmente una medida de la superficie total de las superficies acopladas que definen los espacios
30. intersticiales submicroscópicos estrujados. Además, los filamentos se caracterizan por tener los espacios inters-



- ticiales separados al medirse antes de orientar dichos filamentos, y a una distancia de 10 \AA , hasta un máximo de 300 \AA antes de estrujarse dichos espacios. Qsea, suponiendo que los microporos tengan la forma de una esfera,
5. el diámetro medio de los microporos antes de la orientación y estrujado es de 300 \AA o inferior, como puede medirse visualmente mediante un microscopio electrónico.. Además, la frecuencia de los espacios intersticiales en los filamentos, es del orden de, aproximadamente, $200-2.000 \times 10^{14}$, por gramo de filamento, y puede calcularse mediante los datos de superficie interna y diámetro, 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
10. caracterizarse además por tener, como mínimo, y en la mayoría de los casos, una resistencia a la abrasión en húmedo, mayor que la que ofrecen en seco. Los nuevos filamentos requieren una tensión relativamente elevada para su elongación. Por ejemplo, una tensión de por lo
15. menos 1 g./denier se ha comprobado que es necesaria para elongar un filamento dado el 6% en agua a $37,8^{\circ}\text{C}$. Para alargar los filamentos a otras temperaturas, se precisan tensiones comparables. La densidad aparente de los filamentos que abandonan el baño coagulante es inusitadamente elevada, dado que presentan densidades de alrededor
20. de 0,7 hasta casi 1 g./cm³. También en este punto, los filamentos tienen una relación de superficie de 1,5 a 1,1. Por tanto, por tener desde el principio, o sea desde la producción de los mismos, una densidad tan elevada, pueden
25. omitirse algunas de las etapas convencionales que dan
- 30.

263665

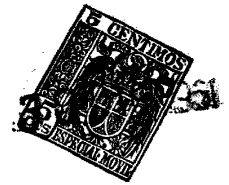


lugar a la formación de una estructura más densa, tales como el relajado y el recocido antes descrito, si se desea así, sin pérdida apreciable de propiedades.

Es sabido que todos los sólidos tienen gases absorbidos en sus superficies, o todas las temperaturas y presiones. Al descender la temperatura y aumentar la presión, aumenta la cantidad de gas absorbido, que puede medirse cuantitativamente, si es bastante grande. Se conocen métodos de absorción de gas a temperaturas reducidas para la determinación de la extensión superficial de muestras de sólidos porosos. Los estudios corrientes de absorción de gases dan isotérmias más que isobárias, ya que es relativamente fácil mantener constante la temperatura y variable la presión.

La determinación experimental del volumen isotérmico del gas absorbido, en función del aumento de presión, dá lugar a cinco tipos clásicos de isothermas. Las formas de las isothermas son una función del tamaño de la molécula de absorción. En los métodos de absorción gaseosa, el gas se condensa sobre las superficies de las muestras cuya extensión superficial se mide, y cubre gradualmente la superficie al aumentar la presión, hasta absorberse en ellas una monocapa de gas. Los ulteriores aumentos de presión dan por resultado aumentos progresivos en el espesor de la capa absorbida, hasta que a una presión parcial de 1 la fase absorbida no se distingue de la fase líquida del gas.

La extensión superficial, puede calcularse a condición de conocer el volumen de gas absorbido en el punto de la monocapa, y la extensión de la sección



263665

transversal de la molécula de gas. La ventaja de emplear moléculas de gas, es que las moléculas de gas individuales, son suficientemente pequeñas para llenar los microporos de los nuevos filamentos en cuestión, en los que el diámetro de los microporos es solo pocos angstrom mayor que el de la molécula de gas.

5.

La teoría de Brunauer-Emmett-Teller (BET) de la absorción física de capas múltiples descrita en numerosos comunicaciones se considera que es la teoría mas generalmente aplicable para explicar la absorción isotérmica de un gas, por la superficie libre de un sólido. La expresión siguiente de esta absorción isotérmica, se obtiene por la aplicación de la teoría BET:

10.

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

en la que V es el volumen de gas absorbido a una presión especial P; C es una constante relacionada con el calor de absorción; V_m es el volumen de gas absorbido por una monocapa; P_0 es la presión de saturación del gas a la temperatura del experimento, y P/P_0 se define como la presión relativa.

15.

20.

De los términos o factores que aparecen en (1) V, P, y P_0 son experimentales; V_m y C son características del sistema en estudio; por transformación, la ecuación (1) puede ponerse en forma siguiente:

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

263665

30000



de tal modo que una representación $\frac{P}{V(P-P_0)}$ con respecto a $\frac{P}{P_0}$ de una línea recta con una pendiente o inclinación^o (S) de $\frac{C-1}{V_m C}$ y una interceptación (I) de $\frac{1}{V_m C}$. Estas dos ecuaciones pueden resolverse para dar $\frac{1}{V_m C} = \frac{1}{S+1}$ y $C = \frac{S}{1} + 1$. Para muchas isotermas se obtiene una representación lineal unicamente para la zona de 0,05 a 0,4 unidades de presión relativas. Esta zona es mas que suficiente para una determinación satisfactoria de V_m .

10. La extensión de la sección transversal de la molécula de gas, puede calcularse de

$$A = 4 \times 0.355 \frac{M}{4} 2 Nd \quad (3)$$

en esta ecuación M es el peso de la molécula, N es el número de Avogrado y d es la densidad del líquido.

15. Conociendo V_m y la superficie de la sección transversal de la molécula absorbida, puede calcularse la extensión superficial de la muestra, confacilidad.

Si una isoterma se inicia a la presión cero, se continúa a una presión de 1 y luego se absorbe, o sea, se inicia a una presión relativa de 1 y desciende hacia la presión cero, se aprecia a menudo una histeresis. La presencia del bucle de histeresis, se interpreta como demostración de que la muestra tiene una estructura porosa.

20. De una serie de análisis de estos bucles, puede obtenerse el tamaño y la distribución de los microporos.

25. 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, como función de la presión a la temperatura en que el gas se licua. La cantidad de

30.



- gas precisa para formar una monocapa, se calcula utilizando la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller. Así, a continuación, conociendo la extensión de la sección transversal de la molécula de 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 extensión geométrica externa es, aproximadamente, de 500, lo cual indica una porosidad interna relativamente elevada.
- 5.
- 10.
- La densidad (aparente) de los filamentos, bien como filamentos terminados o bien al salir del baño de coagulación, puede determinarse por desplazamiento de mercurio. Los datos de densidad indican la porosidad total de los filamentos comprendiendo la porosidad susceptible de atribuirse a la presencia de huecos y microporos. Este dato del volumen de los huecos, junto con el de la extensión superficial y el diámetro de los microporos, pueden usarse para calcular el tamaño y frecuencia del aparición de los microporos. Se conocen por lo menos dos técnicas para determinar la densidad de su filamento: el procedimiento del picnómetro y el de la flotabilidad. El método del picnómetro, implica la determinación del volumen de mercurio excluida de un picnómetro calibrado, por una muestra de un filamento.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- El segundo procedimiento, comprende la determinación de la pérdida de peso de una "lenteja" calibrada de platino, en mercurio, con y sin muestra de filamento. De los datos obtenidos, puede calcularse convenientemente la densidad de la muestra.

263665



La denominación "relación de superficies" se refiere a la relación de la extensión superficial de la sección transversal, medida, de los filamentos individuales hilados, a la extensión superficial de la sección transversal de estos filamentos calculadas partiendo del denier de dichos filamentos y de la densidad conocida del polímero.

5. Los filamentos preparados de acuerdo con el tipo de baño coagulante de baja temperatura a que este invento se refiere, poseen una relación de superficie desusadamente reducida

10. cuando dichos filamentos abandonan el baño coagulante, Se cree que esta relación de superficie inicialmente baja, está relacionada con las propiedades finales perfeccionadas de dichos filamentos.

Por "polímero de acrilonitrilo" se indica el

15. poliacrilonitrilo, los copolímeros y terpolímeros de acrilonitrilo, y mezclas de poliacrilonitrilo y copolímeros de acrilonitrilo, con otros materiales mono-olefínicos polimerizables, así como mezclas de poliacrilonitrilo y de dichos copolímeros con pequeñas porciones de otros materiales

20. polímeros, tales como el poliestireno. En general, un polímero formado por una mezcla monómera en la que el acrilonitrilo constituya por lo menos el 70% en peso del contejido polimerizable, resulta útil en la aplicación práctica de este invento. Además del poliacrilonitrilo,

25. son copolímeros útiles aquellos que contienen el 80% o más de acrilonitrilo, y uno o más por ciento de otros monómeros mono-olefínicos, Quedan comprendidos en el alcance de este invento, los copolímeros de bloque y adición del mismo tipo general. Los demás monómeros adecuados comprenden

30. el acetato de vinilo y otros esterés vinílicos de ácidos

263665 30 01



- monocarboxílicos; el cloruro de vinilideno y de vinilo, y otros haluros vinílicos; el fumarato dimetílico y otros esterés dialkílicos de ácido fumérico; el maleato dimetilico y otros esterés dialkílicos de ácido maleico; el acrilato metílico y otros esterés alkílicos de ácido acrílico; el estireno y otros hidrocarburos aromáticos vinyl-sustituídos; el metacrilato de metilo y otros esterés alkílicos de ácido metacrílico; los compuestos heterocíclicos de anillo de nitrógeno, vinyl-sustituídos, tales como los imidazoles vinílicos, et. Las vinylpiridias alkil-sustituídas; el cloroacetato de vinilo, de alilo y de metalilo; el eter alil-glicidílico; el eter metalil glicidílico; el ftalato alil glicidílico y los esterés correspondientes de otros ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos; el acrilato de glicidilo, el metacrilato de glicidilo y otros monómeros mono-olefínicos, copolimerizables con acrílo-nitrilo.
- 5.
- 10.
- 15.

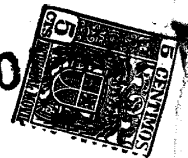
- Muchos de los monómeros más fácilmente aseguibles para la polimerización con acrílonitrilo, forman copolímeros que no son reactivos con algunos tintes, y puede por tanto ser imposible o difícil teñirlos por técnicas convencionales. Consiguientemente, estos copolímeros formadores de fibra no-teñibles, pueden mezclarse con polímeros o copolímeros que por sí mismos sean más receptores del tinte, a causa de su estructura física, o en razón de la presencia de grupos funcionales químicamente reactivos con el tinte, con lo cual el tinte se liga permanentemente con el polímero de un modo que dá lugar a la resistencia a la eliminación del mismo por los procedimientos correspondientes de lavado y de limpieza en seco. Pueden constituir polímeros de mezcla adecuados, la polivinil piridina, los polímeros de vinyl
- 20.
- 25.
- 30.

263265



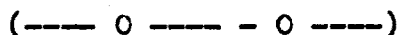
piridina alquil-sustituída, los polímeros de otros compuestos N-heterocíclicos, vinil-sustituídos, los copolímeros de varios compuestos N-heterocíclicos vinil-sustituídos, y otros monómeros copolimerizables, especialmente el acrilonitrilo.

5. Son 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 alquil-sustituída y acrilonitrilo, hallandose presente dicho acrilonitrilo en proporciones apreciables, para proporcionar resistencia al calor y a los disolventes, y una proporción conveniente de vinil-piridina o derivados de la misma, para hacer que la mezcla admita los tintes ácidos. Son de gran utilidad, las mezclas de copolímeros de 90 a 98% de acrilonitrilo y 10 a 2% de acetato de vinilo, y copolímeros suficientes de 10 a 70% de acrilonitrilo y 90 a 30% de vinil-piridina para obtener una composición mezclada con un total de 2 a 10% de peso de vinil-piridina.
10. Los polímeros que acaban de describirse pueden prepararse por cualesquiera procedimientos convencionales de polimerización, tales como los métodos de polimerización masiva, de polimerización en solución o de polimerización en emulsiones acuosas. La polimerización se cataliza normalmente por catalizadores conocidos y se lleva a cabo en el equipo corrientemente empleado 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 en suspensión
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- preferida, implica procedimientos por partidas o alternativos, en los que los monómeros se cargan con un medio acuoso que contiene el catalizador y los agentes de dispersión necesarios. Un método más conveniente, implica el procedimiento semi-continuo, en el que el reactor de polimerización, que contiene el medio acuoso, se carga con los monómeros deseados, gradualmente, a través del curso de la reacción. Pueden emplearse también medios completamente continuos que implican la adición gradual de monómeros y la retirada continua de polímero.
- 5.
- 10.

- La polimerización se cataliza por medio de un peroxi-compuesto soluble en agua, por ejemplo las sales de peroxi-ácidos, de potasio, amonio y otras solubles en agua, el peróxido de sodio, el peróxido de hidrógeno, el perborato sódico, las sales de sodio de otros peroxácidos y otros compuestos solubles en agua que contengan el grupo peroxi.
- 15.



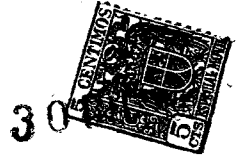
- Es posible una gran variación en la cantidad de peroxi-compuesto. Por ejemplo, puede usarse de 0,1 a 3% en peso del monómero polimerizable. Puede utilizarse también el sistema catalizador llamado redox. Los agentes redox son generalmente compuestos en un estado de valencia inferior que se oxidan fácilmente a su valencia superior en condiciones de reacción. Mediante el empleo de este sistema de reducción-oxidación, es posible obtener la polimerización en un grado apreciable, a temperaturas inferiores a las que de otro modo se precisarían. Constituyen agentes "redox" adecuados al dióxido de azufre, los bisulfitos de metales alcalinos y de amonio, y el sulfoxilato de formaldehído
- 20.
- 25.
- 30.

263665 0 DIC



sódico. El catalizador puede cargarse al principio de la reacción, o puede añadirse de modo continuo o por incrementos o partidas durante la reacción, con objeto de mantener una concentración más uniforme de acatalizador en la masa de reacción. El último método se prefiere por tender a que el polímero resultante sea más uniforme en sus propiedades químicas y físicas.

- 5.
- Aunque la distribución uniforme de los reactivos en toda la masa de reacción puede lograrse por agitación vigorosa, es generalmente deseable fomentar la distribución uniforme de los reactivos utilizados agentes de mojadura o estabilizadores de la emulsión. Los reactivos adecuados para este objeto, son las sales solubles en agua de ácidos grasos, tales como el oleato sódico y el estearato potásico, mezclas de sales de ácidos grasos, solubles en agua, tales como los jabones comunes preparados por saponificación de aceites animales y vegetales, los "amino-jabones" tal como las sales de trietanolamina y dodecilmetilamina, las sales de ácidos rosínicos y mezclas de los mismos, las sales solubles en agua de semi-esteres de ácidos sulfónicos y alcoholes alifáticos de cadena lineal, los hidrocarburos sulfonados, tales como los sulfonatos alquil-arílicos y cualquier otra de una gran variedad de agentes de mojadura que constituyen en general compuestos orgánicos que contengan a la vez radicales hidrófugos e hidrófilos. La cantidad de agente emulsio-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- nante, dependerá del agente especial que se elija, 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.



263065

Las polimerizaciones de emulsión, se realizan con preferencia en recipientes de vidrio o vidriados, provistos de medios para girar el contenido de los mismos. En general, los dispositivos de agitación son el medio más

- 5. eficaz para asegurar el contacto íntimo de los reactivos, pero pueden utilizarse con éxito otros métodos, por ejemplo la oscilación o la rotación de los reactores. El equipo de polimerización generalmente empleado, es el convencional en la técnica, y la adaptación de un tipo especial de aparato para la reacción prevista, queda al albedrío del perito en la materia.

Los métodos óptimos de polimerización para preparar polímeros de acrilonitrilo formadores de fibras, implican el empleo de reguladores de polimerización para impedir la formación de unidades de polímero de excesivo peso molecular. Constituyen reguladores adecuados, los mercaptanes alquílicos y arílicos, el tetracloruro de carbono, el cloroformo, el ditioglicidol y los alcoholes. Los reguladores pueden usarse en cantidades variables desde 0,001 a 2% sobre la base del peso del monómero a polimerizar

- 15.
- 20.

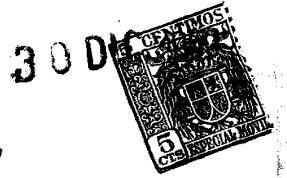
Los polímeros de que se obtienen los filamentos de acuerdo con este invento, tienen viscosidades específicas comprendidas entre 0,1 y 0,4. El valor de la viscosidad específica, tal como aquí se emplea se presenta por la fórmula:

- 25.
- $$N_{sp} = \frac{\text{Tiempo de circulación de las soluciones de polímero en segundos}}{\text{Tiempo de circulación del disolvente en segundos}} = 1$$

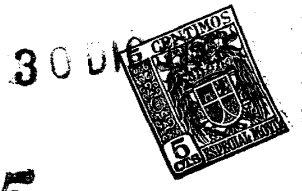
Las determinaciones de la viscosidad de las soluciones de polímero y del disolvente, se llevan a cabo dejando que éstas soluciones circulen por gravedad, a 25°C. a través de

- 30.

263065



- un tubo capilar para viscosidad. En las determinaciones en este caso, se empleó una solución de polímero que contenía 0,1 g. de polímero disuelto en 100 ml. de N,N-dimetilformamida. Los polímeros más eficaces para la preparación de filamentos, son los de propiedades físicas y químicas uniformes, y de peso molecular relativamente elevado.
5. Con referencia a la fig. 1, una solución coagulable con agua, que contiene un polímero de acrilonitrilo y un disolvente para el mismo, se hace pasar, sometida a presión, desde un depósito de suministro (no representado) a través de una conducto 10 y luego por un filtro de bujía 11 en el que se eliminan las partículas no disueltas y los materiales extraños de la solución, Generalmente se emplean bombas de engranajes para impulsar la solución a través del filtro 11 y para calibrar la misma al conjunto de hilera 12, adecuadamente montado y situado de tal modo que la cara 13 de la hilera esté horizontalmente dispuesta, con preferencia a lo largo de un plano practicamente paralelo a la superficie superior del líquido coagulante 14 contenido en una artesa o baño de filatura 15 de cara superior abierta. La solución puede expulsarse a través de un orificio único o de una serie de orificios de la hilera, para formar un filamento o un haz de filamentos 16, según se desee. Las corrientes o filetes de un polímero, se dirigen prácticamente en sentido vertical descendente y por debajo de la guía de filamentos 17, dispuesta en la artesa 15. Una segunda guía de filamentos 18 está adecuadamente situada en la mencionada artesa de tal modo que los filamentos dirigidos por debajo de la guía pasen a través del líquido 14 una distancia predeterminada, suficiente
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



263065

para hacer que la solución se coagula del modo deseado. A la artesa 15 se le suministra líquido nuevo 14 a través de un tubo 20; (el líquido puede ser agua o agua que contenga una cantidad deseada de disolvente) y se retira de la

5.

artesa por el tubo 21.
Los filamentos coagulados se retiran empleando un rodillo efectivamente conducido 22 u otro medio para avanzar el hilo; la velocidad periférica del rodillo, con preferencia, se sincroniza con la velocidad de expulsión,

10.

de tal modo que los filamentos durante su recorrido entre la hilera y los rodillos puedan atenuarse o reducirse, y si se desea, hasta el punto inmediatamente anterior al que se presenta la ruptura de los filamentos. Como antes se indicó, la mayor parte de la atenuación se realizará entre

15.

la cara de la hilera y la superficie superior del baño de coagulación. Después de pasar alrededor del rodillo y 22 y del rodillo libre 23, los filamentos se dirigen a una segunda artesa de filatura 24 que contiene un líquido 25.

20.

A la artesa 24 se le suministra líquido nuevo a través de un tubo 26 y se retira de aquella por un tubo 27. Aunque es muy posible emplear tres o más artesas que contengan líquido, solamente se han representado y descrito 2 para mayor sencillez. Los filamentos, antes de salir del

25.

líquido de la segunda artesa y de dirigirse alrededor de una serie de rodillos conducidos de modo seguro, y que se indican por las referencias 28 y 30, se hacen pasar por debajo de guías 31 y 32. La velocidad periférica de los rodillos 28 y 30 puede ajustarse de tal modo que se comunique una tensión predeterminada de orientación a los

30.

filamentos 16, durante su recorrido por la segunda artesa

263665

302



24.

Al rodillo 28, se le suministra un líquido de lavado, tal como agua caliente, desde un cabezal 33 de pulverización o rociado; dicho líquido se recoge en un depósito o bandeja 34. Se comprenderá que la operación de lavado puede realizarse en más de una etapa del procedimiento y empleando otros medios conocidos de lavado.

5. Después de abandonar los rodillos 28 y 30, los filamentos se dirigen a través de un líquido en una tercera artesa 35, haciéndolos pasar por debajo de guías 36 y 37, El líquido 38 de esta artesa es normalmente agua, a una temperatura elevada. Los filamentos se retiran de la misma por medio de un rodillo conducido 40 y un rodillo libre asociado 41 que funciona a una velocidad periférica inferior a la de los rodillos 28 y 30, para que los filamentos puedan relajarse apreciablemente de modo completo y, por tanto, contraerse durante su recorrido en la artesa 35. El agua nueva se suministra a la artesa 35 por un tubo de entrada 42 y se retira por un tubo de salida 43. Se comprenderá que para permitir la contracción o relajación de los filamentos, podrían emplearse otros medios equivalentes.

10. Por ejemplo, los filamentos pueden dirigirse alrededor de uno o más rodillos cónicos y llevarse progresivamente desde el extremo de mayor circunferencia al de circunferencia menor, sumergiéndose dichos rodillos en un líquido o aplicándose a los mismos un líquido. Después de la operación de relajado, los filamentos se hacen pasar a través de un baño líquido de terminado 44 contenido en un recipiente 45 y constituido por un lubricante o agente de tratamiento beneficioso análogo. Los filamentos, después de retirarse

15.

20.

25.

30.

263665

30



- del líquido 44, se someten al secado. Como se representa en la fig. 1, los filamentos se dirigen continuamente alrededor de un par de tambores de secado 46 y 47 calentados interiormente con vapor o similar. Luego, los filamentos se someten
5. a operaciones adicionales tales como rizado u ondulado, corte y luego se recogen en forma de fibra corta, hebra de filamento continuo, o estopa.
- De acuerdo con un segundo tipo de operaciones de secado, representado en la fig. 2, los filamentos despues de
10. tensarse y lavarse, se dirigen por medio de un gu'ia-hilos 43 sobre una correa sin fin móvil 50 (en forma de zigzag). Esta correa atraviesa una estufa de secado 51 en la que se dirige sobre los filamentos que contiene una corriente de aire caliente u otro gas de secado a temperatura elevada.
15. En esta construcci'on, se observa que los filamentos se secan de modo continuo en condiciones de falta de tensión, Una ventaja de esta construcción es que los filamentos pueden relajarse y se secan; este relajado y el secado de los filamentos, se realizan en una etapa. Debe tenerse pre-
20. sente que es completamente posible secar los filamentos mientras no estan tensados, mediante el empleo de otros medios secadores. Por ejemplo, los filamentos pueden secarse adecuadamente dirigiéndolos y suspendiéndolos en una corriente de aire.
25. La fig. 3 es un esquema de circulación que representa la disposición de las etapas de trabajo empleadas en el procedimiento. Como en dicha figura se indica, una solución de filatura preparada se expulsa desde una hilera al interior de la atmósfera para formar un haz de
30. filamentos que luego se coagulan. Los filamentos pueden



263665

- tensarse en grado apreciable, si se desea, entre la hilera y el medio utilizado para extraerlos del baño de coagulación. Desde el baño de coagulación, los filamentos así obtenidos se hacen pasar a través de un segundo baño en el que se tensan, y luego a través de un tercer baño en el que los filamentos se dejan relajar. Los filamentos pueden lavarse para quitarles todo o casi todo el disolvente, antes o después de haberse tensado en el segundo baño. Después de la operación de relajado, los filamentos pueden dirigirse a través de un baño que contenga un producto de terminado adecuado, si se desea, y luego se secan por medios convencionales. Opcionalmente, los filamentos se rizan u ondulan. Finalmente, los filamentos se reducen al tamaño de fibra corta y se embalan, o como variante se recogen como filamentos continuos empleando un dispositivo adecuado de recogida.
- 5.
- 10.
- 15.

- La fig. 4, es un esquema de circulación que representa otra disposición preferida de las etapas de trabajo que se utilizan. Como se indica, el polímero de acrilonitrilo se disuelve en N,N-dimetilacetamida (DMA), N,N-dimetilformamida (DMF) (o similar), para obtener una solución de filatura, que se expulsa a través de una hilera y por un corto espacio de aire al interior de un baño acuoso de coagulación para formar un haz de filamentos. La temperatura del baño es taxativa en esta construcción, y se mantiene entre +10°C. y -40°C. El baño puede componerse de 100-20% de agua, con un 0-80% correspondiente de disolvente. Los filamentos poseen una estructura inicialmente densa que se cree está estrechamente relacionada con las propiedades físicas perfeccionadas finales.
- 20.
- 25.
- 30.

263965

30 DIO



- Los filamentos pueden tensarse entre la guía y los medios para retirarlos del baño de coagulación, en grado apreciable si se desea. Desde el baño de coagulación, los filamentos densos así obtenidos se hacen pasar a través
5. de un baño acuoso caliente en el que reciben una tensión de orientación. Los filamentos pueden lavarse para eliminar prácticamente todo el disolvente, antes o después de haberse tensado en el segundo baño. El relajamiento continuo de los filamentos tensados es una etapa
10. opcional ya que pueden producirse filamentos satisfactorios omitiendo la etapa de relajado, de acuerdo con este tipo del invento. Sin embargo, se recomienda relajar los filamentos. La relajación máxima de 15 a 18% puede obtenerse corrientemente haciendo pasar los filamentos a
15. través de agua hirviendo en la que los filamentos se tensan de 3 a 6 veces en el segundo baño. Los filamentos continuamente relajados, acusan una elongación superior en un 10% a la de los filamentos sin relajar, análogamente
20. obtenidos. Este aumento en la elongación no se acompaña por una reducción apreciable en la tenacidad. Los filamentos requieren un terminado muy reducido para la untosidad y control estático. El secado se realiza facilmente y, como probabilidad, la facilidad se debe a la estructura primitivamente densa.
25. La fig. 6 es un dibujo preparado de una microfotografía que representa una vista de parte de un filamento que contiene huecos o cavidades. Los huecos encerrados en el filamento, pueden verse también observando una sección transversal del mismo. A causa de la presencia de los
30. huecos, los rayos luminosos que chocan con el filamento



se dispersan y le comunican un lustre o brillo mate o amortiguado.

La fig. 7 es un dibujo preparado de una microfotografía que representa una cista 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 o brillante. Los nuevos filamentos a que este invento se refiere están prácticamente libres de huecos, y por tanto, tienen un aspecto normalmente lustroso. Sin embargo, cuando se desea, pueden incorporarse a los filamentos para producirlos mate, deslustradores, pigmentos y similares. Las diferencias acusadas de los nuevos filamentos de este invento y los hasta ahora conocidos, se hacen mas evidentes cuando se comparan las estructuras filamentosas reticuladas, a ampliaciones susceptibles de obtenerse mediante el empleo de un microscopio electrónico.

La fig. 8 es una microfotografía electrónica obtenida por medio de técnica de microscopía electrónica con una ampliación de 41.000 veces de una sección longitudinal de un filamento fabricado de acuerdo con la técnica de coagulación a baja temperatura a que este invento se refiere. La sección, así como otras secciones cuyas vistas aparecen en esta Memoria, se preparó utilizando un ultramicrotomo provisto de una cuchilla de cristal. Se tomó una mezcla precisamente en cuantos filamentos abandonaron el baño de coagulación. La mezcla se lavó con agua, se congeló, y se secó mientras estaba congelada. La muestra de filamento se colocó en una substancia potencialmente resinosa. La substancia se polimerizó, y el bloque



- polimerizado que contenía la muestra de filamento se colocó en el mandril de un microtomo para cortarlo. El corte del filamento se realizó de este modo y dicho filamento se recuperó disolviendo la substancia resinosa
5. en que se había empotrado. El espesor de las secciones es del orden de 300 a 600 Å. Los filamentos de que se obtuvo la muestra se obtuvieron hilando una solución preparada disolviendo un polímero de acrilonitrilo en N,N-dimetilacetamida e hilando la solución en un baño de agua a
10. -10°C. La hilera estaba situada inmediatamente encima del baño de coagulación. La red de polímero y los microporos que inicialmente existían en los filamentos recién hilados, son fáciles de observar. La frecuencia y tamaño de los microporos pueden observarse sin dificultad.
15. La fig. 9 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. 6, excepto que el filamento se tensó 8 veces en agua hirviendo. La
20. ampliación es de 44.000 veces. Los microporos y la red de polímero existente en los filamentos orientados recién hilados, puede observarse fácilmente.
25. La fig. 10 es una microfotografía electrónica obtenida por medio de la técnica de microscopía electrónica antes indicada. Los filamentos de que se obtuvo la muestra se prepararon hilando una solución de polímero de acrilonitrilo y N,N-dimetilacetamida, en agua a 30°C. La hilera se sumergió en el baño de coagulación. Una comparación de la disposición de los microporos y de la
30. red de polímero inicialmente existente en los filamentos



203665

recién hilados, acusa marcadas diferencias con respecto al tamaño y a la frecuencia de los microporos. El tamaño de estos en la muestra del filamento que se representa en la fig. 8, es muy inferior comparado con los microporos de la muestra representada en la fig. 10. Además, la frecuencia de los microporos de la primera muestra es mayor, en número, que en la última muestra.

5. La fig. 11 es una microfotografía electrónica de una muestra del filamento de la fig. 10 después de dar una tensión de orientación en agua hirviendo, de 6 veces. La ampliación es de 44.000 veces.

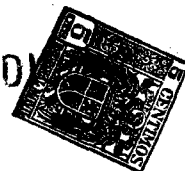
10. Las figs. 12 y 13 representan de qué modo las superficies exteriores de filamentos hilados en húmedo y orientados se deshilachan por la aplicación a los mismos de esfuerzos laterales. Los filamentos que ofrecen una elevada resistencia al roce acusan menos tendencia a deshilacharse y no proporcionan un aspecto prematuro de desgaste y uso producido por la red de polímero dilatada. Los filamentos obtenidos de acuerdo con este invento en cuanto a la característica de filatura a baja temperatura, tienen una resistencia superior a la abrasión, y consiguientemente, se precisa un esfuerzo lateral superior antes de que se haga manifiesto la distensión o deshilachado de la red del polímero.

15. En la fig. 14, las grandes superficies abiertas son los huecos visibles mediante un microscopio de fase óptica, y las pequeñas aberturas son los microporos antes descritos. La diferencia en el tamaño relativo de huecos y microporos, se evidencia con facilidad en la vista en sección transversal.

20.

25.

30.



263665

En general, la solución de filatura puede prepararse calentando y agitando una mezcla de polímero de acrilonitrilo finamente dividido, del tipo antes descrito, con un disolvente adecuado, hasta que el polímero se disuelve.

5.

En cierto grado, la selección del disolvente está influenciada por el polímero especial elegido. Determinados materiales, tales como N,N-dimetilformamida, butirolactona, sulfoxido de dimetilo, N,N-dimetilacetamida, y similares, son disolventes especialmente adecuados.

10.

Aunque el carbonato de etileno y similares, las soluciones concentradas de determinadas sales inorgánicas solubles en agua, tales como cloruro de cinc, cloruro de calcio, bromuro de litio, bromuro de cadmio, tiocianato de sodio, etc., pueden emplearse de acuerdo con los aspectos

15.

generales de este invento, dichos disolventes no se prefieren para el empleo en la producción de los nuevos filamentos, o para el uso en el tipo de este invento en que se emplea el baño de coagulación a temperatura reducida de +10°C. a -40°C. El porcentaje de polímero sobre la base

20.

del peso de la solución, dependerá del polímero y 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 porcentaje elevado

25.

de polímero, por razones obvias. Una ventaja de esta invento es el hecho de que pueden emplearse soluciones de filatura de temperaturas muy superiores a las que se utilizan corrientemente en la filatura de húmedo. Así pues, en la solución puede usarse, con éxito, un porcentaje

30.

mas elevado de polímero. La solución de filatura puede



263665

mantenerse antes de la estrusión o expulsión, y durante la misma, a temperatura de 20 a 180°C. aproximadamente.

La temperatura ambiente es muy satisfactoria desde un punto de vista de trabajo. Corrientemente resulta desable una solución que contenga por lo menos el 10% de polímero de acrilonitrilo.

- 5.
- Dado que la viscosidad de la solución de polímero de acrilonitrilo varía directamente con la temperatura puede aprovecharse la ventaja de emplear las temperaturas elevadas de filatura permitidas por el procedimiento a que este invento se refiere, con el resultado de que se precisen presiones de expulsión reducidas, para un porcentaje dado de polímero. Normalmente, la temperatura de la solución de polímero para la filatura en húmedo con éxito, debe relacionarse estrechamente con la temperatura del baño de coagulación. Con objeto de hilar solución de polímero de acrilonitrilo por el método de filatura en húmedo convencional, es necesario evitar temperaturas elevadas en los baños de coagulación, ya que dichas temperaturas reducen apreciablemente la eficiencia de extracción del disolvente hasta un punto en que no es posible o factible utilizar la ventaja de hilar una solución que contenga un porcentaje elevado de polímero.
- 10.
- 15.
- 20.

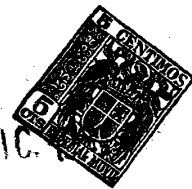
- 25.
- La hilera utilizada de acuerdo con este invento, puede ser del tipo corrientemente empleado en la operación de filatura en seco. Una variable importante en cualquier proceso de filatura, es el diámetro de los orificios de la hilera. Desde aspectos prácticos, es a menudo conveniente emplear el mayor diámetro compatible con la buena filatura.
- 30.
- Aumentando el tamaño del orificio, la filtración de la



263065

- solución de filatura resulta menos importante, y se reduce el número de cambios de la hilera por atascamiento de la misma. En este invento pueden emplearse orificios de diámetros relativamente elevados, a causa del hecho de
5. que los filamentos puedan recibir una atenuación considerable inmediatamente despues de la estrusión de la solución de filatura. Esto, en términos prácticos significa una reducción en el coste de funcionamiento o producción. Entre otros beneficios derivados del empleo
 10. de orificios de abertura elevada, figuran las mayores velocidades de filatura y la mejora en las propiedades físicas por la atenuación de los filamentos, susceptibles de obtenerse. En la filatura en húmedo convencional, esto no es posible ya que la tensión máxima que puede comunicarse a los filamentos recién hilados, es corrientemente
 15. inferior a dos veces y, en muchos casos inferior a una vez, a causa de la condición o estado anisotrópico de los filamentos normalmente hilados en humedo. Por el contrario, los filamentos recién hilados de este invento pueden
 20. tensarse hasta una proporción tan elevada como 15 veces. O sea, la velocidad lineal del primer dispositivo de recogida, puede ser hasta 15 veces la velocidad de expulsión del polímero. Disponiendo la hilera por encima del baño de coagulación, es posible conseguir velocidades de
 25. filatura tan elevadas como 30,5 a 457,5 m. por minuto utilizando aparatos con los cuales en la filatura en húmedo normal solo pueden alcanzarse velocidades máximas de 22,87 a 45,75 m./minuto. Además pueden hilarse fácilmente, filamentos de denier inferior a 1, sin
 30. dificultad de ninguna clase, mientras que en los procesos

263663 30 DIC.



de filatura en húmedo corrientes, el filamento de 1,2 a 2 denier es generalmente el menor que puede hilarse. Otra ventaja de este invento es que con una sola hilera pueden obtenerse filamentos de una gran variedad de denier.

5. Por ejemplo, con una sola hilera dotada de un orificio de 0,005 de pulgada puede hilarse filamentos de denier variable entre 0,8 y 22, dotado de propiedades textiles satisfactorias. Esto significa que los filamentos de distintos denier pueden hilarse convenientemente sin precisar el paro por cambio de producción de un diámetro a otro.

10. La distancia a que la hilera se dispone por encima del baño de coagulación, es variable. Corrientemente, la hilera se coloca de tal modo que su cara esté de 1/8 a 1-1/2 pulgadas por encima del baño. Sin embargo, puede aumentarse esta distancia tomando la precaución de que las corrientes adyacentes de polímero no se pongan en contacto y se adhieran entre sí. Por ejemplo, puede disponerse una cuba a través de la cual las corrientes o filetes pasen coaxilmente, para reducir al mínimo cualquier inconveniente.
15. Corrientemente, el gas entre la hilera y el baño de coagulación, y a través del cual pasan las corrientes de polímero en su recorrido, es el aire, aunque puede utilizarse cualquier otro medio gaseoso que no afecte perjudicialmente los filamentos. La temperatura del gas puede regularse; sin embargo, la temperatura normalmente presente durante la filatura es satisfactoria. Para los mejores resultados, las distintas variables que intervienen en la filatura, han de relacionarse entre sí para que en el medio gaseoso y desde la corriente expulsada,
- 20.
- 25.
- 30.



se evapore menos de 1% del disolvente sobre la base del peso de la solución.

Aunque no esté claramente dilucidada la razón por la cual los filamentos producidos de acuerdo con el

5. procedimiento de este invento pueden tensarse en grado muy superior, entre la hilera y los medios utilizados para retirar los filamentos coagulados, se cree que la expulsión de la solución depolímero a través de una hilera situada por encima de la superficie del baño coagulante, proporciona una región fluida en cada corriente o filetes de polímero expulsado, en la que las corrientes ceden fácilmente a una fuerza longitudinalmente aplicada, sin separación de la masa que constituye las corrientes. Así pues, puede realizarse una atenuación considerable de las
10. corrientes de polímero, antes de la entrada de éstas en el baño de coagulación. Durante el breve paso de las mismas a través del espacio de la parte superior de la superficie del baño coagulante y por debajo de la cara de la hilera, solo se separa de las corrientes expulsadas de polímero una pequeña cantidad de disolvente, si se separa alguna, con el resultado de que al atenuarse las
15. corrientes, se realiza una coagulación muy pequeña o nula. A causa de la elevada fluidez de las corrientes de polímero en la zona comprendida entre la hilera y el baño coagulante,
20. la fuerza longitudinal aplicada a los filamentos en coagulación para arrastrarlos y extraerlos de dicho baño, es aceptada por las corrientes expulsadas de polímero, en esta zona principalmete. Al parecer, los filamentos en coagulación, como resultado, atraviesan el baño coagulante
25. sometidos a una tensión mínima, o sea la tensión ejercida
- 30.

263665



sobre el filamento coagulante, será solamente la tensión precisa para vencer las fuerzas de viscosidad dentro de los filamentos y las fuerzas de oposición del baño coagulante. En estas condiciones, se cree que los filamentos isotropos presentan solamente una capa exterior extremadamente delgada y una reducida susceptibilidad de esta capa a la ruptura o fisura, para dar lugar a variaciones indeseables de los filamentos resultantes.

5. En la filatura en humedo normal, se forma una capa mucho más gruesa desde la verdadera génesis de la formación del filamento, y la fuerza longitudinal necesaria para comunicar incluso una tensión moderada en los filamentos sometidos a coagulación, puede ser suficiente para producir rupturas de la capa periférica filamentosa.

10. Esta ruptura puede ocurrir también en muchos casos, cuando la fuerza longitudinal es suficiente tan solo para retirar los filamentos del baño coagulante. Se ha observado que cuando la capa periférica se rompe durante la coagulación se forman una serie de huecos a lo largo de la línea de segmentación de la periferia. Dado que las fuerzas longitudinales ejercidas sobre los filamentos en el baño de coagulación, se reducen al mínimo de acuerdo con este invento, la tendencia de la superficie de los filamentos a agrietarse o romperse se reduce correspondientemente,

15. dando por resultado la obtención de filamentos superiores.

20.

25. Los baños de coagulación adecuados para usarse en este invento, normalmente, contienen un no-disolvente tal como el agua, o una mezcla de un disolvente y un no-disolvente para el polímero de acrilonitrilo. El disolvente empleado en el baño de coagulación es, con

30.

263665

30 DIO



- preferencia, igual al que se utiliza para preparar la solución de polímero, sin embargo esta necesidad no es absoluta. Aunque puede realizarse una buena filatura utilizando baños de coagulación constituidos esencialmente por agua, se prefiere que el baño contenga de 20 a 80% de disolvente. Sobre la base de datos disponibles, el orden de temperaturas para el baño de coagulación, es preferible que sea de -40° a $+80^{\circ}\text{C}$. Como antes se indicó, un aspecto del invento implica el conservar el baño a una temperatura inferior a 10°C ., con el polímero disuelto en N-N-dimetilacetamida, N,N-dimetilformamida o similares. Se prefiere que el baño contenga de 60 a 70% de disolvente en las temperaturas inferiores del mismo.

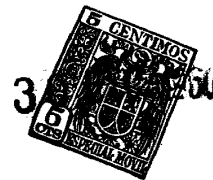
- Los filamentos pueden recorrer en el baño de coagulación una distancia de 5 a 60 cm. o más, mediante el empleo de las dos guías separadas y los rodillos de extracción que se representan en la fig. 1. Entre la hilera y los rodillos de extracción, los filamentos como antes se indica, se someten a una operación de tensado para obtener una atenuación deseada y apreciable de los mismos.

- A continuación del baño de coagulación, se utiliza un segundo baño en el que los filamentos reciben una tensión adicional con objeto de aumentar la resistencia, así como de mejorar de otros modos las propiedades físicas de los mismos. Esta mejora es el resultado de la orientación de las moléculas del polímero a lo largo del eje del filamento. El segundo baño puede estar constituido sencillamente por agua, o puede tener la misma composición que el baño de coagulación, pero con una maor dilución, con agua.



203665

- La temperatura del baño secundario, con preferencia, es de 50° a 100°C. siendo preferida la temperatura más elevada posible. Pueden emplearse relaciones de estiraje de hasta 10 o superiores; la proporción de estiraje aplicado
5. dependen de las propiedades deseadas de la hebra o hilo. Las relaciones de estiraje estan comprendidas entre 1,5 y 8. Despues de su paso a través del baño de coagulación y del baño o baños de estiraje, los filamentos se lavan hasta dejarlos prácticamente libres de disolvente, si se desea. Esto puede conseguirse rociando agua sobre los
10. filamentos que se desplazan alrededor de rodillos positivamente impulsados. El agua extrae el disolvente de los filamentos mientras pasan gradualmente desde un extremo de los rodillos al otro. Desde luego, puede utilizarse otros
15. medios de lavado; Además el lavado puede realizarse antes de aplicar la tensión de orientación a los filamentos, como antes se indicó.
- La etapa siguiente es importante para la aplicación adecuada de este invento, excepto cuando se utilizan
20. baños de coagulación de baja temperatura, y consiste en someter los filamentos a una temperatura suficiente y a una tensión baja o nula para permitir el relajado practicamente completo de los filamentos. Puede realizarse esto, con preferencia, por el paso continuo de los filamentos a través de un baño de agua mantenido a una temperatura próxima
25. a la de ebullición del agua, o en ella, por medio de un dispositivo de avance del hilo accionado a una velocidad periférica inferior a la velocidad lineal a que los filamentos se introducen en el baño de agua. Corrientemente,
30. los filamentos pueden contraerse por lo menos el 15% y has



263665

- ta el 40% de su longitud original o mas. Los filamentos resultantes que se relajan en agua caliente o en ebullición, tienen valores de elongación más elevados que si se comparan con los filamentos obtenidos de modo análogo,
5. pero sin que se les permita relajarse o contraerse. Cosa sorprendente, los valores de elongación mas elevados se consiguen sin sacrificio alguno de la tenacidad o resistencia a la tensión. Además, parece que existe una relación inversa entre la elongación de los filamentos resultantes
10. y la temperatura a que los filamentos reciben la tensión de orientación. O sea, para una tensión de orientación dada, los filamentos de mayor elongación, se obtienen en general cuando se emplean temperaturas de estiraje inferiores. Como se ha indicado, la etapa de relajado no
15. es completamente necesaria cuando se practica el proceso de baño de coagulación a baja temperatura a que este invento se refiere.

- Despues de permitir que los filamentos se contraigan libremente, se secan de modo conveniente. Esto
20. puede llevarse a cabo bien baja tensión o sin tensión alguna. Con preferencia, los filamentos se secan mientras se hallan en condición completamente relajada, de tal modo que dichos filamentos se secan u relajan o contraen en una operación.

25. De modo completamente inesperado, los filamentos obtenidos por este invento, después de salir del baño de relajado tienen una porosidad apreciablemente reducida y una superficie suave u parecida a un espejo. Así pues, puede evitarse los inconvenientes asociados con el secado
30. bajo tensión, tal como el amarilleado de los filamentos

263665

3001



cuando se someten a temperaturas locales en los tambores de secado y aparatos análogos usados en la operación de secado bajo tensión, produciendo sin embargo filamentos de un lustre o brillo superior al de los filamentos hilados en húmedo y secados bajo tensión.

5.

Los ejemplos siguientes aclaran las prácticas de este invento sin limitarlo. En los ejemplos, todos los porcentajes son ponderables, salvo indicación en contrario.

Ejemplo 1.

10.

Se preparó una solución de filatura disolviendo en N.N-dimetilacetamida, una mezcla de (A) un copolímero de 97% de acrilonitrilo y 3% de acetato de vinilo, y (B) un copolímero de 50% de acrilonitrilo y 50% de 2-meril-5-vinilpiridina; la mezcla citada contenía el 6% de vinilpiridina sobre la base del peso total de la mezcla y tenía una viscosidad específica de 0,12 para dar una solución del 26% de sólidos, La solución se expulsó a 25°C. a

15.

través de una hilera de 90 orificios, de 0,005 de pulgada de diámetro cada uno, en sentido descendente, a través de aire durante un trayecto de 1/2 de pulgada y al interior de un baño de coagulación que contenía 50% de N,N-dimetilacetamida, y 50% de agua, en volumen, a 25°C. El haz de filamentos así formado, se condujo a través de este baño una distancia de 27 cm. y luego se retiró del mismo, a

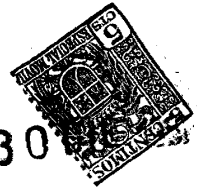
20.

razón de 9,33 m. por minuto, la proporción de retirada se estableció en relación con la proporción de expulsión, de tal modo que los filamentos se sometían a una relación de estiraje de 0,94, entre la hilera y los medios utilizados para retirar dichos filamentos del baño de coagulación.

25.

Luego, los filamentos se hicieron pasar al interior de un

30.



- segundo baño de tensión mantenido a 100°C. y que contenía esencialmente 100% de agua. Después de recorrer en este segundo baño una distancia de 60 cm., los filamentos se retiraron del mismo a razón de 55,75 por minuto, para
5. comunicar a los filamentos un estiramiento de 6,1 veces aproximadamente. La tensión o estiraje en veces, como se indicó, es el número resultante de la división de la velocidad de retirada por la velocidad de alimentación entre dos puntos. Luego, los filamentos se hicieron
10. pasar al-rededor de un par de rodillos separados, durante 30 a 40 veces, con una longitud de filamentos total alrededor de los rodillos de unos 36 m. Se roció agua de 50 a 80°C. sobre los filamentos durante su trayectoria alrededor de dichos rodillos, para lavar los filamentos.
15. Después de esta operación de lavado, los filamentos se dirigieron a un baño de relajado que contenía agua a 100°C y los filamentos se retiraron del mismo a una velocidad de 45 m. por minuto aproximadamente. En estas condiciones, los filamentos pudieron contraerse el 13%. Los filamentos
20. a continuación se hicieron pasar a través de un baño que contenía un lubricante para la hebra, y luego alrededor de un tambor de secado, calentado para secar los filamentos. Luego, los filamentos se rizaron u ondularon, se cortaron en figuras cortas, y se empaquetaron. Las fibras así
25. producidas, eran lustrosas y tenían una excelente resistencia al roce y una tenacidad de 2,5 g/denier, una elongación de 26% y un denier de 3,1.

Se prepararon muestras adicionales de filamentos del mismo modo, excepto que las muestras de polímero tenían

30. viscosidades específicas distintas y se utilizaron para

263665³⁰⁰



preparar soluciones de filatura de varios porcentajes de sólidos, como se indica en la tabla 1 en la que figuran también las propiedades de las hebras.

TABLA 1

5.	<u>Viscosidad específica</u>	<u>Sólidos %</u>	<u>Tenacidad g/denier.</u>	<u>Elongación %</u>
	0,16	22.0	2.79	27.0
	0.25	18.0	2.97	23.7
	0.29	15.5	2.97	23.5
	0.33	14.5	2.87	22.0

10. Puede verse facilmente de los datos anteriores, que por el procedimiento de este invento se permiten amplias variaciones con respecto a la viscosidad específica del polímero y al porcentaje del mismo en la solución de filatura.

15. Ejemplo 2.

Se preparó una solución de filatura en N,N-dimetilacetamida, que contenía 22% de polímero y 0,1% de ácido sulfúrico, sobre la base del peso de la solución. El polímero empleado era la mezcla de polímeros usada en el ejemplo 1, y tenía una viscosidad específica de 0,16. La solución de filatura se expulsó a 25°C. a través de una hilera de 100 orificios cada uno de un diámetro de 0,009 de pulgada al interior de una masa de aire, para una distancia de 2,5 cm. y al interior de un baño de coagulación que contenía 40% de N,N-dimetilacetamida y 60% en volumen de agua a una temperatura de 25°C. La masa de los filamentos así formados se retiró del baño de coagulación a razón de 11,70 m. por minuto proporción que se relacionaba con la tensión o estiraje de los filamentos 6,6 veces entre la hilera y los medios usados para retirar dichos filamentos del baño de

20.

25.

30.

263665



C. 1950

- coagulación. Luego, los filamentos se hicieron pasar a un baño de tensión, mantenido a una temperatura de 100°C y constituido por agua. Los filamentos se retiraron del segundo baño a razón 56,70 m/minuto, para comunicarles una
5. tensión adicional de 4,9 veces aproximadamente, empleando un conjunto de rodillos de avance de hilo. Se pulverizó agua sobre los filamentos durante su conservación en el conjunto, para lavar aquellos. Después de esta operación de lavado, los filamentos se relajaron el 5% en aire a la
10. temperatura ambiente. Se aplicó un lubricante de la hebra de modo continuo, a los filamentos citados, que luego se secaron libres de tensión, depositándolos en un transportador de correa sin fin que se movía en una cámara de secado. Los filamentos secos, se ondularon o rizaron, se cortaron
15. en fibras cortas y se empaquetaron. Las fibras así producidas eran lustrosas y tenían una excelente resistencia al roce, y una tenacidad de 2,7 g/denier y una elongación de 16,4%.

Ejemplo 3.

20. Se preparó una solución de filatura en N,N-dimetilacetamida, que contenía 18% de polímero, sobre la base del peso de la solución. El polímero empleado era la mezcla usada en el ejemplo 1 y tenía una viscosidad específica de 0,16. Las muestras de la solución de filatura se
25. expulsaron a 25°C, 120°C. y 180°C. respectivamente, a través de una hilera que contenía 40 orificios, cada uno de un diámetro de 0,005 de pulgada, al interior de una masa de aire, y por una distancia de 6 mm. y luego al interior de un baño de coagulación que contenía el 40% de N,N-dimetil-
30. acetamida y 60% de agua, en peso, y se conservaba a una



263665

temperatura de 28°C. Los filamentos se trataron luego para transformarlos en fibras cortas, del modo descrito en el ejemplo 2. Sin embargo, los filamentos recibieron una tensión, por chorro, de 1,3 veces y una tensión de orientación de 4,9 veces en el segundo baño. Las fibras así producidas eran muy lustrosas con una excelente resistencia al roce. Los datos textiles de estas filaturas se indican en la

TABLA 2.

10.	<u>Temperatura de la solución.</u>	<u>Tenaacidad g/denier.</u>	<u>Elongación %</u>
	25°C.	2.8	19,5
	120°C.	2.8	19.7
	180°C.	2.7	20.3

15. Ejemplo 4.

La solución de filatura del ejemplo 2, se expulsó a través de varias hileras con orificios de distintos diámetros, como se indica en la tabla 3. Se emplearon distintas temperaturas y concentraciones del baño de coagulación, como se indica también dicha tabla. Los filamentos así formados se hicieron pasar a través de aire por encima del baño durante mm. 3 y luego a través del baño. Los filamentos se retiraron del baño a una velocidad tal que se estiraban precisamente hasta inmediatamente por debajo del punto en que se presentaba la ruptura de los mismos. La tensión o estiraje máximo que podía comunicarse a los filamentos, figuran a continuación.

20.

25.

30 DIC 1971



263665

TABLA 3

	<u>Hilera</u>		<u>Baño de coagulación</u>			
	<u>Orifi- cios.</u>	<u>Diámetro pulgada.</u>	<u>Disolvente agua. %</u>	<u>°C.</u>	<u>Tensión má- xima, veces</u>	
	Muestra A	60	0.003	70/30	36	9.1
	Muestra B	60	0.003	80/40	35	4.8
	Muestra C	60	0.003	40/60	28	1.9
	Muestra D	60	0.003	20/80	25	1.6
5.	Muestra E	60	0.003	0/100	19	1.6
	Muestra F	100	0.005	70/30	30	9.2
	Muestra G	100	0.005	60/40	30	5.4
	Muestra H	100	0.005	40/60	30	4.4
	Muestra I	100	0.005	20/80	30	4.1
10.	Muestra J	100	0.005	0/100	30	4.6
	Muestra K	100	0.007	70/30	30	10.5
	Muestra L	100	0.007	60/40	30	8.0
	Muestra M	100	0.007	50/50	30	6.6
	Muestra N	100	0.007	40/60	30	6.1
15.	Muestra O	100	0.007	20/80	30	5.6
	Muestra P	100	0.007	0/100	30	5.6
	Muestra Q	100	0.009	70/30	30	15.4
	Muestra R	100	0.009	60/40	30	9.6
	Muestra S	100	0.009	50/50	30	8.0
20.	Muestra T	100	0.009	40/60	30	7.3
	Muestra U	100	0.009	20/80	30	6.6

Puede observarse de la tabla anterior que se presen-
 taban un aumento apreciable para los valores de tensión o
 estiraje máximo, que tenía lugar cuando el contenido de
 disolvente del baño coagulante era superior al 50%.

263665 300



Podían obtenerse tensiones o estirajes superiores a 10 veces. A diferencia de las filaturas en húmedo normales, en las que se presenta la relación opuesta, la tensión máxima de chorro de este invento disminuye al crecer las cantidades de agua del baño de coagulación, y aumenta al disminuir las cantidades de agua del mismo.

5.

Ejemplo 5.

Se preparó una solución de filatura en N,N-dimetilacetamida, que contenía 18% de polímero del tipo empleado en el ejemplo 1, pero con una viscosidad específica de 0,25 La solución de filatura se expulsó a 25°C. a través de una hilera de 40 orificios, cada uno de un diámetro de 0,005 de pulgada, primero en aire, una distancia de 12 mm., y luego al interior de un baño de coagulación que contenía 10% de N,N-dimetilacetamida y 90% de agua, en volúmen, a una temperatura de 27°C. Los filamentos así obtenidos se tensaron 1,3 veces y luego se hicieron pasar a través de un segundo baño que contenía agua a 100°C. Durante su recorrido a través del segundo baño, los filamentos se tensaron 5 veces. Los filamentos se lavaron y luego se secaron libres de tensión.

10.

15.

20.

Se realizaron filaturas adicionales a temperaturas de 90°C, 80°C. y 70°C, en el segundo baño. A estas temperaturas, los filamentos se tensaron en grados distintos como se indica en la tabla 4.

25.

203665

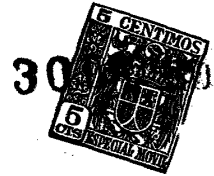


TABLA 4.

<u>Mues</u> <u>tra.</u>	<u>Temp.</u> <u>2º</u> <u>baño.</u>	<u>Estiraje</u> <u>en 2º ba</u> <u>ño, veces</u>	<u>Contracción</u> <u>durante re-</u> <u>lajo, %</u>	<u>De-</u> <u>nier</u>	<u>Tenaci</u> <u>dad g/</u> <u>denier</u>	<u>Elonga</u> <u>ción,</u> <u>%</u>
1	90°C.	5	22	288	2.7	31.4
2	80	5	29	289	2.5	36.3
3	70	5	39	284	2.3	47.0
4	100	6	20	285	2.7	26.8
5.	5 90	6	24	298	2.6	26.3
6	80	6	29	289	2.6	31.3
7	100	7	21	315	2.7	25.5
8	90	7	24	323	2.6	27.0
9	80	7	18	232	2.6	30.0

10.

De los datos anteriores se observa que el porcentaje de elongación aumentó para una tensión o estiraje dado en el segundo baño, cuando la temperatura del baño se reducía, sin menoscabo apreciable de la tenacidad.

15.

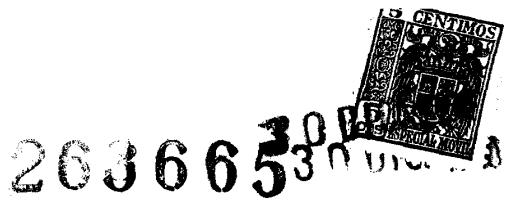
Para fines de comparación, la hilera se sumergió en el baño de coagulación y se hiló la misma solución de filatura en forma de filamentos, en condiciones análogas. Se comprobó que se precisaba una temperatura de 95°C. o superior en el segundo baño, para conseguir tensiones de hasta 4 a 5 veces. Además, eran imposibles las tensiones

20.

superiores a 5 veces; por debajo de esta temperatura, la tensión máxima asequible era incluso inferior a 4.

25.

Así pues, se observa que en este método puede comunicarse a los filamentos una tensión de orientación en el segundo baño, en una temperatura relativamente de límites más amplios, sin detrimento de las propiedades de la hebra. Con respecto a consideraciones prácticas, esta amplitud de



temperatura tiene considerables significación ya que no existe la necesidad del rígido control de temperaturas, y dado que se precisa más energía para mantener el baño a la temperatura elevada necesaria en la filatura en húmedo regular.

5.

Ejemplo 6.

Las muestras G, R y T del ejemplo 4 anterior, se lavaron con agua y se dejaron relajar, y no, en un baño acuoso, Los filamentos resultantes se secaron en rodillos giratorios calentados, y se determinaron sus propiedades físicas. Los resultados obtenidos figuran en la

10.

TABLA 5.

		<u>Tenacidad</u> <u>g/denier.</u>	<u>Elongación</u> <u>%</u>
15.	Muestra Q, relajada	2.41	29.0
	Muestra Q, sin relajar	2,48	19.8
	Muestra R, relajada	2.52	27.6
	Muestra R, sinrel-ajar	2.53	20.6
	Muestra T, relajada	2.70	28,5
20.	Muestra T. sin relajar	2.65	16.4

Estos datos muestran que las muestras relajadas tenían una elongación apreciablemente superior, comparadas con las muestras sin relajado, pero, inesperadamente, las tenacidades permanecían prácticamente inalteradas. Las fibras dotadas de la mayor elongación y obtenidas empleando la etapa de relajado, tenían bastantes menos roturas en la carda, cuando se trataban con el sistema de algodón, que las fibras con elongaciones reducidas.

25.

Ejemplo 7.

Se estudió el efecto de distintas tensiones de orientación

30.

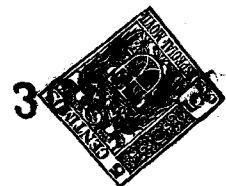
263665



en el segundo baño y el relajado continuo, sobre las propiedades físicas de los filamentos formados, con respecto a la tenacidad y a la elongación, empleando un baño coagulante a temperatura relativamente baja.

5. Se preparó una solución de filatura en N,N-dimetil acetamida, que contenía el 18% de un polímero, de acuerdo con el peso de la solución. El polímero empleado era la mezcla de polímeros utilizada en el ejemplo 1 anterior, y tenía una viscosidad específica de 0,25. Las muestras de
10. la solución de filatura se expulsaron a través de una hilera de 1.000 orificios cada uno de un diámetro de 0,0035 de pulgada, al aire ambiente en una distancia de 1/8 de pulgada. Las corrientes expulsadas de polímero, se dirigieron a un baño de coagulación que contenía 70% de N,N-dimetil acetamida y 30% de agua, en volumen. El baño de coagulación se conservó a 5°C. \pm 1°. Las corrientes expulsadas atravesaron este baño en una longitud de 60 cm; el haz de filamentos así formado se retiró luego del baño a razón de
15. 6,71 a 13,42 m/minuto, estableciéndose la relación de retirada de acuerdo con la de expulsión, de tal modo que los filamentos se sometieran a una relación de estiraje de 0,8 entre la hilera y los medios utilizados para extraer éstos filamentos del baño de coagulación, los filamentos se hicieron atravesar un baño de agua de 60°C para eliminar
20. el disolvente residual de los filamentos.
- 25.

- Los filamentos se dirigieron a continuación a través de un baño de agua alrededor de 100°, y se tensaron en el mismo en proporción predeterminada. A las muestras, en esta etapa, se les dieron diferentes tensiones. Algunas
30. de las muestras, se dirigieron al interior de un baño de



263665

relajado, que contenía agua a unos 100°C., otras muestras no se hicieron pasar por dicho baño. Los filamentos se recogieron en conos y se secaron al aire. La tenacidad y la elongación se midieron en los filamentos y los resultados figuran en la tabla 6.

5.

TABLA 6.

<u>Muestra</u>	<u>Tensión en 2l 2º baño.</u>	<u>% de contra ción duran te relajado</u>	<u>De-nier</u>	<u>Tenacidad g/denier.</u>	<u>Elon-ga-ción%</u>	
	1	6.0	ninguno	2.8	4.3	13
10.	2	6.0	15	3.2	3.9	26
	3	5.0	ninguno	2.8	4.1	14
	4	5.0	15	3.2	3.4	25
	5	4.0	ninguno	2.8	3.7	16
	6	4.0	15	3.2	3.2	27
15.	7	3.0	ninguno	2.7	3.1	18
	8	3.0	15	3.1	2.8	30

Así, de los datos anteriores se deduce que empleando un baño de coagulación a temperaturas relativamente bajas, se obtienen propiedades textiles satisfactorias aún cuando la hebra no se deje relajar despues de tensarse, para inducir la orientación molecular en ella.

20.

Ejemplo 8.

Se realizaron filaturas adicionales siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 7. El polímero de acrilonitrilo en este caso, era un copolímero binario de 94% en peso, de acrilonitrilo y 6% en peso de acetato de vinilo. El efecto de las distintas tensiones de orientación en el segundo baño y del relajado continuo sobre las propiedades físicas de los filamentos formados, en relación con la tenacidad y elongación empleando baños de coagulación

25.

30.



263665

de distintas temperaturas relativamente bajas, como se indica en la tabla 7, quedó perfectamente demostrado. Los filamentos finales tenían un denier de 3,1 aproximadamente cuando se permitía su relajado, y de 2,7 cuando no se permitía.

5.

TABLA 7.

	<u>Muestra</u>	<u>Tempera- tura ba- ño coagu.</u>	<u>Tensiones en 2º ba- ño, veces.</u>	<u>% de con- tracción d/relajad.</u>	<u>Tenaci- dad g/ denier.</u>	<u>Elon- gacion %.</u>
	1	-10°C.	6.0	Ninguno	4.1	18
10.	2	-10	6.0	16	4.5	25
	3	-10	4.0	ninguno	3.3	17
	4	-10	4.0	16	3.6	24
	5	-10	2.0	ninguno	2.9	19
	6	-10	2.0	16	2.8	27
15.	7	0°C.	6.0	ninguno	4.0	18
	8	0	6.0	16	4.2	24
	9	0	4.0	ninguno	3.6	20
	10	0	4.0	16	3.6	32
	11	0	2.0	ninguno	2.8	21
20.	12	0	2.0	16	2.6	35
	13	10°C.	6.0	ninguno	4.0	18
	14	10	6.0	16	4.0	25
	15	10	4.0	ninguno	3.3	16
	16	10	4.0	16	3.4	25
25.	17	10	2.0	ninguno	2.7	27
	18	10	2.0	16	2.5	36

Las indicaciones siguientes pueden estudiarse en combinación con los datos anteriores. Una reducción gradual en la temperatura del baño, da por resultado un aumento correspondiente en la tenacidad. Además, una

30.

263665 3001



- tenacidad mas elevada se obtiene cuando se comunican tensiones mayores a los filamentos, en el segundo baño. Además, la hebra que no se permitió el relajado, tiene propiedades físicas comparables a la hebra que se dejó relajar. Así, aunque el relajado es importante para obtener las propiedades óptimas cuando se emplean baños de coagulación a temperatura relativamente alta, puede omitirse la etapa de relajado con baños de coagulación a temperatura baja, sin menoscabo apreciable de las propiedades.
- 5.
- 10.

Ejemplo 9.

- Se estudió el efecto de distintas temperaturas en los baños, sobre la tenacidad, la elongación y la resistencia a la abrasión. Esta última se calculó en forma de ciclos necesarios para la ruptura con una carga de 100 g.
- 15.

- Se prepararon soluciones de filatura en N,N-dimetilacetamida, que contenía 18% de polímero, sobre la base del peso de la solución. En un caso, el polímero empleado era la mezcla de polímeros utilizada en el ejemplo 1; en el segundo caso, el polímero era un copolímero de 0,94% en peso de acrilonitrilo y 6% en peso de acetato de vinilo. Estas muestras, en los datos que siguen en la tabla 8, se identifican como A y B respectivamente. Las muestras de la solución de filatura se expulsaron en forma de filamentos por las técnicas de filatura descritas en el ejemplo 7. El baño de coagulación contenía 70% de N,N-dimetilacetamida y 30% de agua, y se conservó a la temperatura indicada en la tabla 8. Los filamentos se recogieron sin dejarles relajar.
- 20.
- 25.
- 30.

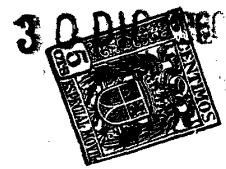


TABLA 8.

<u>Muestra</u>	<u>Temperatura baño de coa- gulación</u>	<u>Tensión en 2^a - baño v.</u>	<u>Tenacidad g/denier</u>	<u>Elonga- ción %</u>	<u>Ciclos p/ruptu- Carg 100</u>	
	1A	-10°C.	5.0	4.7	12	14
	2A	0	5.0	4.6	13	28
	3A	10	5.0	4.3	15	47
	4A	20	5.0	4.2	16	18
5.	5A	30	5.0	4.0	16	5
	6A	50	5.0	3.8	16	2
	1B	-10	6.0	4.4	13	30
	2B	0	6.0	4.4	15	27
	3B	10	6.0	4.2	15	15
10.	4B	50	6.0	3.6	18	5

El estudio indica una mejora general en la resistencia a la abrasión, al disminuir la temperatura del baño de coagulación. La resistencia a la abrasión se midió utilizando un sencillo dispositivo de laboratorio, indicado en la fig. 15. Como puede verse, el dispositivo comprende un motor sincrónico 80 preparado para impulsar la rueda 81. Cerca de la periferia de ésta existe una clavija rotativamente montada 82. Un extremo del hilo o hebra 83 que ha de ensayarse para la resistencia a la abrasión, se sujeta a la clavija 82, como se indica. El hilo o hebra se coloca alrededor de una polea 84 y alrededor de un costado de un perno horizontal 85, fijo. Para completar el recorrido de la hebra o hilo, se hace pasar ésta alrededor de una polea 86, con un peso 87 sujeto al otro extremo del hilo. El perno 85 es un alambre metálico largo y rígido, cilíndrico de superficie

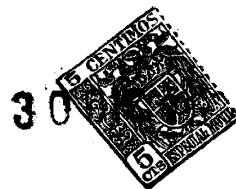


- lisa, y de un diámetro de 0,006 de pulgada aproximadamente. Durante el ensayo, el motor se hace funcionar a 60 revoluciones por minuto, y se cuentan las revoluciones hasta la ruptura del hilo. El denier de este, en cada caso era el mismo. El peso, como ya se indicó era de 100 g. durante el ensayo.

Ejemplo 10.

Se estudió la resistencia a la abrasión con el hilo en seco y saturado de agua.

10. Se preparó una solución de filatura disolviendo un copolímero de 94% en peso de acrilonitrilo y 6% en peso de acetato de vinilo en N,N-dimetilacetamida, en cantidad tal que la solución contenía el 25% de polímero. La solución se expulsó a un corto espacio de aire y se hiló en forma de filamentos acrílicos como se describe en el ejemplo 7. El baño coagulante, sin embargo, tenía una composición de 70% de N,N-dimetilacetamida y 30% de agua, y se conservó a una temperatura de -10°C . La tensión de orientación fué de 5,5 veces y la hebra del filamento antes del secado y recogida, no se dejó relajar o contraer. La hebra resultante se torció con una torsión de 3 a 5 espiras por pulgada y con ella se fabricaron tejidos de punto en forma de una tira estrecha de 14 cabos de amplitud, en una máquina para la fabricación de géneros de punto. La tira resultante se ensayó a continuación en una máquina Stoll hasta que se presentó la ruptura. Para romper la tira de punto empleando la máquina Stoll, se precisaron 506 ciclos en húmedo, y 365 ciclos con la tira en seco.
- 15.
- 20.
- 25.
30. En una filatura adicional, la solución de



polímero se expulsó a través de un corto espacio de aire y al interior de un baño de coagulación constituido por 30% de N,N-dimetilacetamida y 70% de agua, y mantenido a una temperatura de -5°C . La tensión de orientación fué de 5,5 veces y la hebra del filamento antes de secarla y recogerla, no se dejó relajar o contraer. La hebra se transformó en una tira de punto como se describe anteriormente y se ensayó en la máquina Stoll. Para romper la tira en húmedo se precisaron 635 ciclos en dicha máquina, mientras que la tira en seco se rompió a los 414 ciclos.

Ejemplo 11.

Se preparó una solución de filatura disolviendo un copolímero de 94% en peso de acrilonitrilo y 6% en peso de acetato de vinilo, en N,N-dimetilacetamida. Las muestras de la solución de filatura, a la temperatura ambiente, se expulsaron a través de una hilera, en el aire, durante una distancia de 1,8 de pulgada y luego al interior de un baño de coagulación que contenía 55% de N,N-dimetilacetamida y 45% de agua, mantenido a la temperatura indicada en la tabla 9, en la que figuran también los datos de extensión superficial de los filamentos así formados. Los filamentos se retiraron del baño de coagulación por donde circularon una distancia de 60 cm. Los filamentos se lavaron, recogieron, helaron y secaron en vacío, sin tratamiento ulterior adicional.



<u>Temper. baño.</u>	<u>Extensión superf. fibra int</u>	<u>Densidad de fibra</u>	<u>Relación superf.</u>	<u>Diametro de poros</u>	<u>Frecuencia p. &</u>
-10°C	158 m ² /gm	0.74 gm/cc	1.6	190 Å	135 x 10 ¹⁵
50°C	90 m ² /gm	0.50 gm/cc	2.3	764 Å	4.9 x 10 ¹⁵

5. ' & poros por gramo de filamentos.

Para fines de comparación, la hilera se colocó en el baño de coagulación a 50°C., como en la filatura en húmedo convencional, y la solución de filatura se hiló en forma de filamentos como se describe anteriormente en

10. este ejemplo. La extensión superficial interior era de 85 m²/g. Otros datos comparativos fueron los siguientes: densidad de la fibra, 0,44 g/cc. relación superficial, 2,7; diámetro de los poros, 1.000 Å; y frecuencia de los poros, 2,7 x 10¹⁵.

15. La solución de filatura de este ejemplo se expulsó a través de una hilera, al interior de un espacio de aire corto, y se hiló en forma de filamentos acrílicos, coagulándola en un baño que contenía 60% de N,N-dimetilacetamida, y 40% de agua, mantenido a las temperaturas

20. indicadas en la tabla 10, en la que figuran también los datos de extensión superficial de la fibra, y otros, de los filamentos. Estos se extrajeron del baño de coagulación, se lavaron, recogieron, helaron y secaron en vacío sin ulterior tratamiento adicional.

25. TABLA 10.

<u>Temper baño.</u>	<u>Extensión superf. fibra int.</u>	<u>Densidad de fibra</u>	<u>Relación superf.</u>	<u>Diametro de poros</u>	<u>Frecuencia de ' poros &</u>
0°C.	200 m ² /gm	0.86 gm/cc	1.3	186 Å	184 x 10 ¹⁵
10°C.	185 m ² /gm	0.70 gm/cc	1.7	210 Å	135 x 10 ¹⁵

30. ' Poros por gramo de filamento.

26 36 65



Este invento hace posible la obtención de filamentos de polímero de acrilonitrilo dotados de un equilibrio óptimo de propiedades longitudinales y laterales, y eminentemente adecuados para usarse en la industria

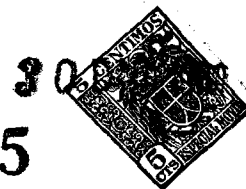
5. textil. Los filamentos tienen una mayor elongación conseguida sin detrimento de la tenacidad; la superior elongación permite que el filamento sea más correoso y pueda absorber mas energía sin romperse. Además, la velocidad a que los filamentos pueden obtenerse, es
10. notablemente elevada. Por otra parte, pueden obtenerse falamentos prácticamente libres de huecos y dotados de un aspecto lustroso o brillante. De acuerdo con este invento, no es preciso secar los filamentos bajo tensión, con objeto de obtener una estructura fibrosa satisfactoria-
15. mente densa. Además, este procedimiento lleva por sí mismo y facilmente al empleo en escala comercial, sin modificación apreciable del equipo convencional de filatura. A los peritos en la materia, les resultarán evidentes otras numerosas ventajas de este invento.
20. Cualquier separación de la descripción anterior, que se adapte a este invento, se considera que está comprendida en el alcance de las reivindicaciones.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del
25. 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 invento se refiere a una
 30. solicitud de patente presentada en Norteamérica con fecha



- 4 de enero de 1960, nº ser. 315 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los convenios internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de introducción
5. en España: "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 254.304, concedida en 7 de marzo de 1960, por "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA LA OBTENCION DE HILADOS DE POLIMEROS DE ACRILONITRILLO"; caracterizándose dichas mejoras por lo siguiente:
10. 1ª.- Mejoras en el procedimiento para la obtención de hilados de polímeros de acrilonitrilo, objeto de la patente principal, caracterizadas por comprender las etapas de preparar una solución que contenga dicho polímero; de expulsar la solución resultante en forma de corriente
15. impulsándola a través de un orificio conformado, al interior de un medio gaseoso susceptible de evaporarse, en el que solamente se evapora de la corriente, en forma de gas una pequeña cantidad del disolvente empleado en la preparación de dicha solución; de dirigir la mencionada
20. corriente a través del medio citado, en una corta distancia, y al interior de un baño de coagulación que contiene un líquido precipitante para el polímero y extractor del disolvente; de retirar el artículo así formado del baño de coagulación; de tensar dicho artículo
25. entre el punto de expulsión y el de retirada, para atenuarlo; de hacer pasar el artículo a través de un segundo líquido y de tensarlo en presencia de dicho segundo líquido para orientar las moléculas del polímero; y luego de permitir que el artículo se relaje y por tanto se
30. contraiga.



- 2ª.- Mejoras, según reivindicación 1ª, caracterizadas, 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.
- 5.
- 3ª.- Mejoras, según reivindicación 1ª, caracterizadas porque el polímero es un poli-acrilonitrilo.
- 4ª.- Mejoras, según reivindicación 2ª, caracterizadas, porque el monómero mono-olefínico, es acetato de vinilo.
- 10.
- 5ª.- Mejoras, según reivindicación 1ª, caracterizadas 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 a un copolímero de 10 a 70% de acrilonitrilo y de 90 a 30% de una amina heterocíclica terciaria vinil-sustituída; la mezcla citada tiene un contenido de amina heterocíclica terciaria vinil-sustituída, de 2 a 10% en total con respecto al peso de la mezcla.
- 15.
- 6ª.- Mejoras, según reivindicaciones anteriores caracterizadas, por comprender las etapas de preparar una solución que contenga dicho polímero, disolviendo un copolímero de por lo menos 80% en peso de acrilonitrilo y hasta 20% en peso de otro monómero mono-olefínico, en un disolvente para los mismos; de expulsar la solución resultante en forma de corriente, forzando dicha solución a través de un orificio de una hilera cuya cara se dispone en un medio gaseoso, evaporativo; de dirigir la mencionada corriente a través de dicho medio y al interior de un baño de coagulación constituido por agua y el
- 20.
- 25.
- 30.

26 3665



- disolvente, después de hacer pasar la corriente a través del medio citado una corta distancia y después de haberse evaporado una pequeña cantidad de disolvente, de la corriente, en forma de gas; de retirar el filamento así formado del baño de coagulación de tensar filamento entre el punto de expulsión y el de retirada, para atenuarlo en grado considerable; de hacer pasar el filamento a través de un segundo líquido y de tensar aquel en presencia de dicho segundo líquido para orientar las moléculas de polímero del mismo; de lavar dicho filamento haciéndolo pasar a través de un baño de agua; de someter a continuación el filamento en agua, a una temperatura suficiente, a una pequeña tensión para permitir que dicho filamento se relaje prácticamente por completo y, por tanto, se contraiga por lo menos de 15 a 40% en estado prácticamente libre de tensión, mientras se seca.
5. formado del baño de coagulación de tensar filamento entre el punto de expulsión y el de retirada, para atenuarlo en grado considerable; de hacer pasar el filamento a través de un segundo líquido y de tensar aquel en presencia de dicho segundo líquido para orientar las moléculas de polímero del mismo; de lavar dicho filamento haciéndolo pasar a través de un baño de agua; de someter a continuación el filamento en agua, a una temperatura suficiente, a una pequeña tensión para permitir que dicho filamento se relaje prácticamente por completo y, por tanto, se contraiga por lo menos de 15 a 40% en estado prácticamente libre de tensión, mientras se seca.
- 10.
- 15.

- 7^a.- Mejoras según reivindicaciones anteriores, caracterizadas por comprender las etapas de preparar en peso una solución que contenga dicho polímero, disolviendo un copolímero de por lo menos 80% en peso de acrilonitrilo y hasta el 20% de otro monómero mono-olefínico en un disolvente para ambos; de expulsar la solución resultante en forma de corriente, obligándola a pasar a través de un orificio de una hilera, cuya cara se halla dispuesta en un medio gaseoso, evaporativo; de dirigir dicha corriente a través del medio citado y al interior de un baño de coagulación que comprende agua y el disolvente, después de pasar la corriente a través del medio citado, una corta distancia y después de haberse evaporado una pequeña cantidad de disolvente de la corriente en forma de gas;
- 20.
- 25.
- 30.



- de retirar el filamento así formado del balo de coagulación; de tensar el filamento así formado entre la cara de la hilera y el punto de retirada, para atenuarlo por lo menos en la proporción de tres veces; de hacer pasar el
5. filamento a través de un segundo líquido y de tensarlo en presencia de éste para orientar las moléculas del polímero; de lavar dicho filamento por contacto con agua, y luego en un líquido caliente, relajar el filamento prácticamente por completo para contraerlo, y a continuación secar el
10. filamento en estado prácticamente libre de tensión.
- 8ª.- Mejoras según reivindicaciones anteriores, caracterizadas por comprender las etapas de preparar una solución que contiene dicho polímero, disolviendo un copolímero de por lo menos 80% en peso de acrilonitrilo
15. y hasta el 20% de otro monómero mono-olefínico, en un disolvente para ambos; de expulsar la solución resultante en forma de corriente obligando a dicha solución a pasar a través de un orificio de una hilera dispuesta horizontalmente en el aire; de dirigir dicha corriente a
20. través del aire citado y al interior de un baño de coagulación constituido por agua y el disolvente, después de que la corriente ha pasado prácticamente en dirección vertical descendente, a través del aire, y después de haberse evaporado de la corriente, en forma de gas, una
25. pequeña cantidad de disolvente; de retirar el filamento así formado del baño de coagulación; de tensar el filamento entre el punto de expulsión y el punto de retirada, por lo menos 3 veces, y cerca del punto de rotura del filamento; de hacer pasar el filamento a través
30. de un líquido segundo y de tensar aquél en presencia de



éste para orientar las moléculas del polímero, de relajar luego filamento prácticamente por completo, para contraerlo, y luego de secar el filamento en condiciones de ausencia prácticamente de tensión.

5. 9^a.- Mejoras, según reivindicación 8^a, caracterizadas porque el monómero mono-olefínico es el acetato de vinilo.

10. 10^a.- Mejoras, según reivindicación 8^a, caracterizadas 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-sustituída; dicha mezcla tiene un contenido total de amina heterocíclica terciaria, vinil-sustituída de 2 a 10% sobre la base del peso de la mezcla.

15. 11^a.- Mejoras, según reivindicaciones anteriores caracterizadas por comprender las etapas de preparar una solución que contenga dichos polímeros, disolviendo un copolímero de por lo menos 80% en peso de acrilonitrilo y hasta el 20% de otro monómero mono-olefínico, en N,N-dimetilacetamida; de expulsar la solución resultante en forma de corriente, obligándola a pasar a través de un orificio conformado en el aire; de dirigir dicha corriente a través del aire y al interior de un baño de coagulación que contiene un líquido que es un precipitado para el polímero y un extractor para la N,N-dimetilacetamida después de que la corriente ha circulado una corta distancia a través del aire y solamente se ha evaporado de la corriente en forma de gas una pequeña cantidad de

20.

25.

30.



263665

- N,N-dimetilacetamida; de retirar el filamento así formado del baño de coagulación, de tensar el filamento entre el punto de expulsión y el punto de retirada, para atenuarlo en grado considerable; de hacer pasar el filamento a través
5. de un segundo líquido y de tensarlo en presencia de éste, para orientar las moléculas de polímero; de relajar luego el filamento prácticamente por completo, para contraerlo, y de secar luego el filamento.
- 12^a.- Mejoras según la especificado en las
10. reivindicaciones anteriores, caracterizadas por comprender las etapas de preparar una solución que contenga dichos polímeros, disolviendo un copolímero de por lo menos 80% en peso de acrilonitrilo y hasta el 20% de otro monómero mono-olefínico copolimerizable con aquel en N,N-dimetil-
15. acetamida; de expulsar la solución resultante a una temperatura de 20 a 180°C. en forma de corriente, obligando a dicha solución a pasar a través de un orificio de una hilera cuya cara se dispone horizontalmente en el aire; de dirigir dicha corriente a través del aire y en un baño
20. de coagulación constituido por agua y N,N-dimetilacetamida, después de que la corriente pasó a través del aire una corta distancia, y después de que como máximo se ha evaporado el 1% en peso de N,N-dimetilacetamida, de la corriente, en forma gaseosa, retirar el filamento así
25. formado del baño de coagulación, de tensar el filamento inmediatamente por debajo de su punto de ruptura, entre el sitio de expulsión y el punto de retirada; de hacer pasar el filamento a través de un segundo líquido y de tensar aquél en presencia de éste para orientar las
30. moléculas del polímero, de lavar el filamento haciéndolo



pasar a través de agua, de relajar dicho filamento prácticamente por completo para contraerlo, y a continuación secar el repetido filamento en estado prácticamente libre de tensión.

5. 13ª.- Mejoras según reivindicaciones anteriores caracterizadas por comprender las etapas de preparar una solución que contenga dicho polímero, disolviendo un copolímero de por lo menos 80% en peso de acrilonitrilo y hasta el 20% de otro monómero mono-olefínico,
10. en N,N-dimetilacetamida; de expulsar la solución restante, a una temperatura de 20 a 180° C en forma de corriente, obligando a que la solución pase a través de un orificio de una hilera cuya cara se halla horizontalmente dispuesta en el aire; de dirigir la corriente a través
15. del aire y al interior de un baño coagulante constituido por 100 a 20% de un líquido no-disolvente para el polímero y de 0 a 80% de N,N-dimetilacetamida, después de que la corriente ha pasado en dirección descendente a través del aire recorriendo una distancia de 1/8 a 1-1/2 pulgadas,
20. y después de haberse evaporado de la corriente, como máximo y en forma gaseosa el 1% de N,N-dimetilacetamida; de retirar los filamentos así formados del baño de coagulación, de tensar el filamento hasta muy poco por debajo de su punto de ruptura, entre el sitio de expulsión
25. y el punto de retirada; de hacer pasar el filamento a través de un segundo líquido y de tensarlo en presencia de éste, para orientar las moléculas del mismo; de lavar el filamento por contacto con agua, y luego de meterlo en agua a una temperatura suficiente y a una tensión
30. baja para permitir que el filamento se relaje práctica-

263665



mente por completo, contrayéndose de este modo por lo menos del 15 al 40% secando a continuación al filamento en estado prácticamente libre de tensión.

14^a.- Mejoras, según reivindicaciones anteriores,

5. res, caracterizadas por comprender las etapas de preparar una solución susceptible de hilarse, que contenga dicho polímero, disolviendo éste en un disolvente elegido del grupo constituido por N,N-dimetilacetamida, y N,N-dimetilformamida; de expulsar la solución resultante en forma de corriente, obligándola a pasar a través de un orificio,
10. al interior de un medio gaseoso; de dirigir dicha corriente a través del medio citado y al interior de un baño de coagulación constituido por 100 a 20% de agua y 0 a 80% del disolvente elegido; la temperatura del baño de coagulación es de +10 a -40°C de retirar el filamento así formado de dicho baño de coagulación; de tensar el filamento para orientar las moléculas del polímero del mismo y de secar luego el filamento, y recogerlo.

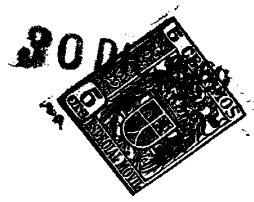
15^a.- Mejoras según reivindicaciones anteriores,

20. caracterizadas por comprender las etapas de preparar una solución susceptible de hilarse, que contenga el polímero citado, disolviendo un copolímero en por lo menos 80% en peso de acrilonitrilo y hasta el 20% de otro monómero mono-olefínico en un disolvente elegido del grupo constituido por N,N - dimetilaformamida y N,N - dimetilacetamida; de expulsar la solución resultante, en forma de corriente, obligándola a través de un orificio para pasar al interior de un medio gaseoso en el que solamente se evapora una pequeña cantidad de disolvente de la corriente,
25. en forma gaseosa; de dirigir la mencionada
- 30.

26 36 6 5³⁰ DI



- corriente a través de dicho medio y al interior de un baño de coagulación formado por 100 a 20% de agua y 0 a 80% de disolvente elegido, la temperatura de dicho baño es de + 10 a -40°C. de retirar del baño de coagulación el filamento así formado, de eliminar por lavado el disolvente residual del filamento y estirar éste en agua caliente para orientar las moléculas de polímero del mismo, y de secar y recoger luego el mencionado filamento.
5. 16ª.- Mejoras según reivindicación 15ª, caracterizadas porque el disolvente es la N,N-dimetilacetamida.
10. 17ª.- Mejoras, según reivindicación 15ª, caracterizadas porque el disolvente es la N,N-dimetilformamida.
15. 18ª.- Mejoras, según reivindicación 16ª, caracterizadas porque el baño coagulante está constituido por 40 a 30% de agua y 60 a 70% de N,N - dimetilacetamida.
20. 19ª.- Mejoras, según reivindicaciones precedentes, caracterizadas por comprender las etapas de preparar una solución susceptible de hilarse y que contenga dicho polímero, disolviendo un copolímero de, como mínimo 80% en peso de acrilonitrilo, y hasta el 20 % en peso de otro monómero mono-olefínico, en N,N-dimetilacetamida; de expulsar la solución resultante, a una temperatura de 20
25. a 180°C. en forma de corrientes, obligando a que dicha solución atraviese orificios de una hilera cuya cara se dispone horizontalmente en el aire; de dirigir las mencionadas corrientes a través del aire y al interior de un baño de coagulación formado por 40 a 30% de agua y 60
30. a 70% de N,N-dimetilacetamida y que tiene una temperatura



del orden de ± 10 a 150°C . despues de descender verticalmente las corrientes a través del aire, una distancia de $1/8$ a $1-1/2$ pulgada y despues de haberse evaporado en forma gaseosa de las corrientes, no más de 1% de N,N-dimetilacetamida; de retirar los filamentos así formados del baño de coagulación; de tensarlos hasta inmediatmanete antes de su punto de ruptura, entre el sitio de expulsión y el punto de retirada; de retirar por lavado el disolvente residual de los filamentos, haciéndolos pasar continuamente a través de un baño de agua caliente mantenida a una temperatura de 50 a 100°C ; de tensar fuertemente los filamentos en agua caliente a unos 100°C . para orientar las moléculas de polímero de los mismos; de relajar los filamentos prácticamente por completo para su contracción y de secarlos y recogerlos luego.

15. 20^a.- Mejoras, según reivindicación 19^a, caracterizadas 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-sustituída; dicha mezcla tiene una proporción total de contenido de la amina citada de 2 a 10% sobre la base del peso de la mezcla.

20. 21^a.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal n^o 254.304, concedida en 7 de marzo de 1960, por "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA LA OBTENCION DE HILADOS DE POLIMEROS DE ACRILONITRILLO", tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta memoria consta de 71 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

THE CHEMSTRAD CORPORATION.



ESCALA VARIANTE

300



263665

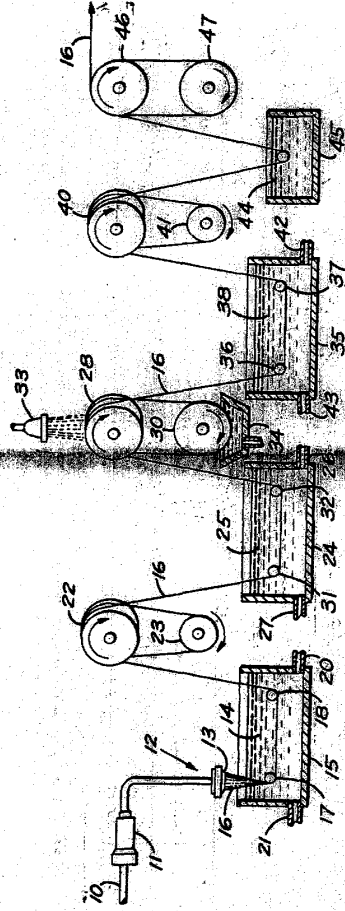


FIG. 1.

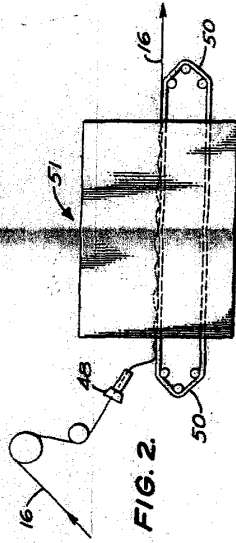


FIG. 2.

Madrid, 20 VII 1900

[Handwritten signature]

ESCALA VARIABLE

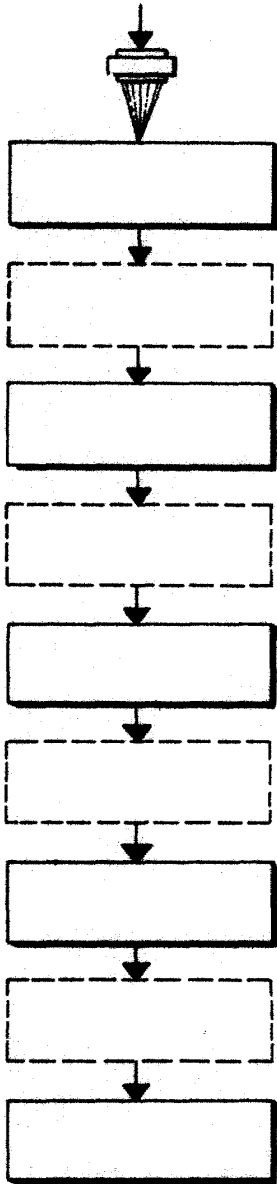


FIG. 3.

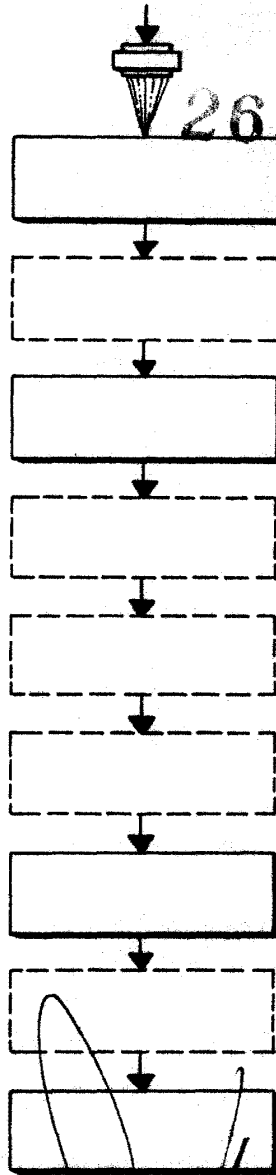


FIG. 4.

Madrid

30 DIC. 1960
J. GONZALEZ Y CA
S.A.

ESCALA VARIABLE

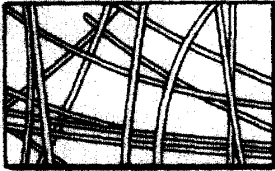


FIG. 5.

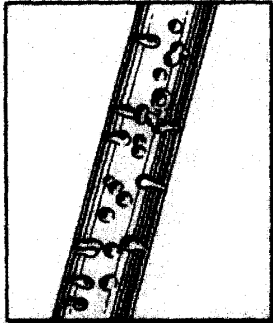


FIG. 6.

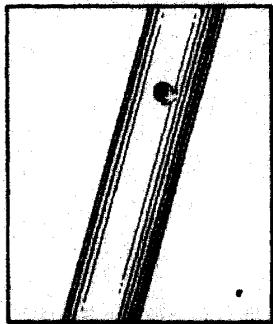


FIG. 7.

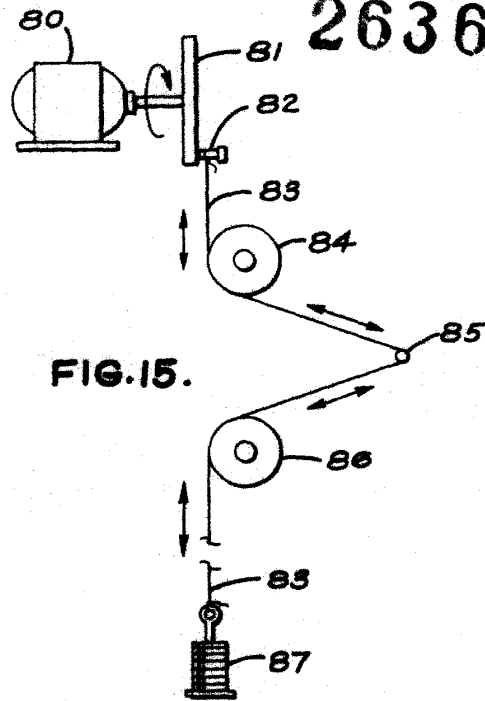


FIG. 15.

263665

Madrid ~~9/8 DIC. 1940~~
~~LA COMPAÑIA DE ACCESOS Y MUEBLES~~

ESCALA VARIABLE

3000



263665



FIG. 8

Madrid, 30 DIC 1960

J. GOMEZ ACEBO Y MOSER

ESCALA VARIABLE

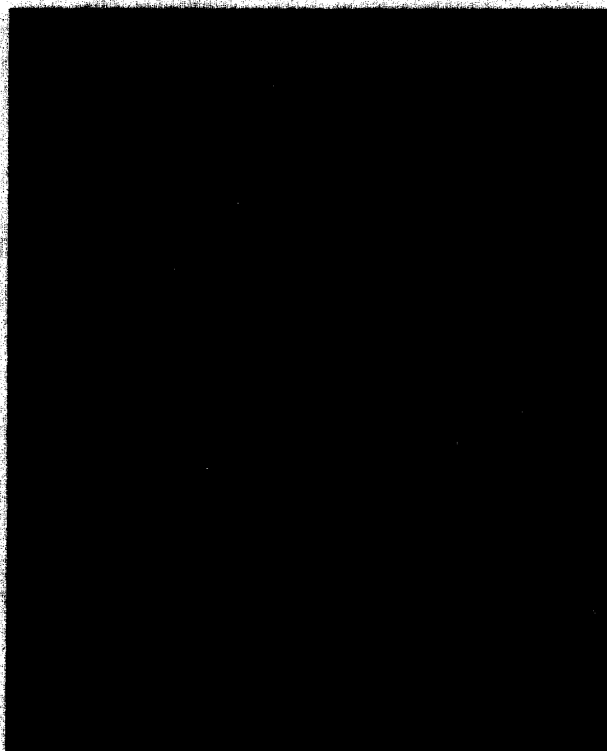
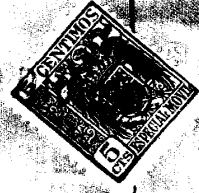


FIG. 9

Madrid ~~30 DIC 1950~~
A. GOMEZ ACEBO Y MOYER
S. R.

ESCALA VARIABLE

30



263665

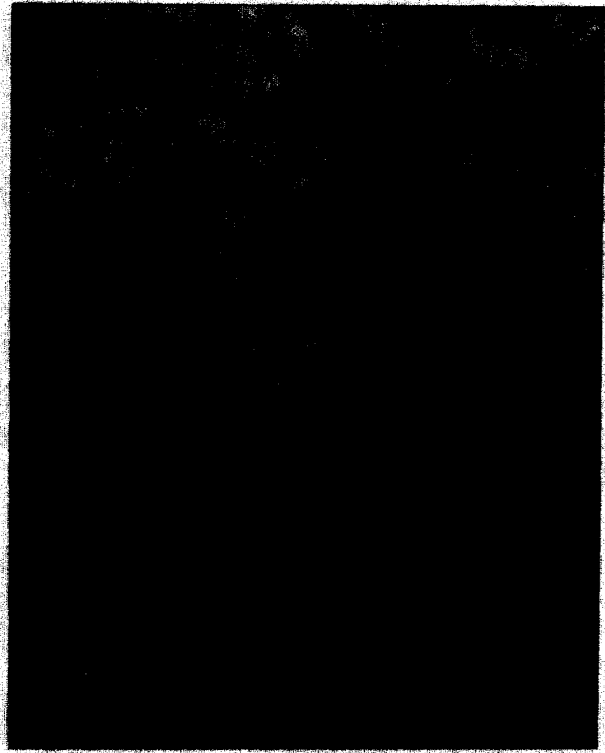
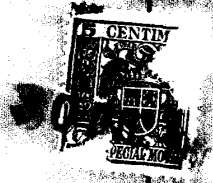


FIG. 10

Madrid, 30 DIC. 1900

J. GONZALEZ KEBO Y MODESTO

ESCALA VARIABLE



263665

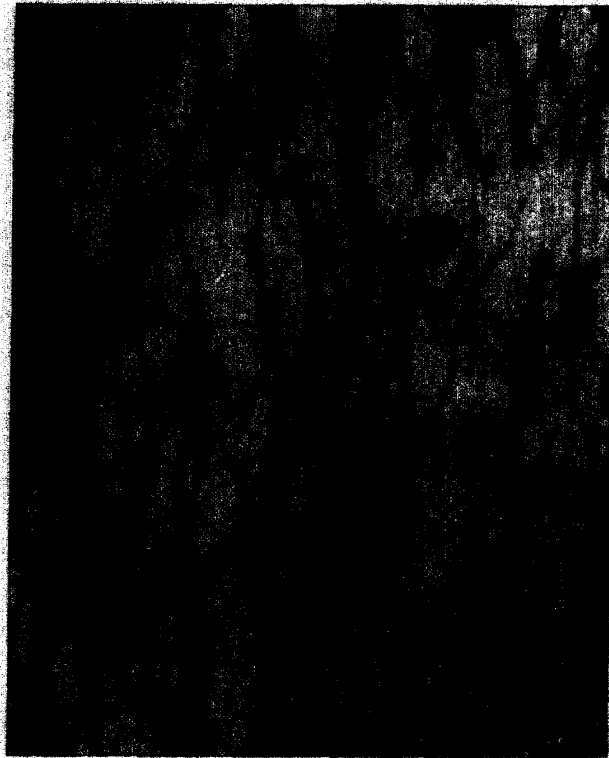


FIG. II

Madrid, 30 DIC. 1980
& GOMEZ ACEBO Y MOJER
S.A.

ESCALA VARIABLE



30017

263665



FIG. 12

Madrid 10 DIC. 1950

J. GOMEZ ACEBO Y MORA
D. P.

ESCALA VARIABLE



300

263665



FIG. 13

Madrid,

30 DIC. 1960

ITP S.A. ALBIZU Y URRUTIA

ESCALA VARIABLE



263665

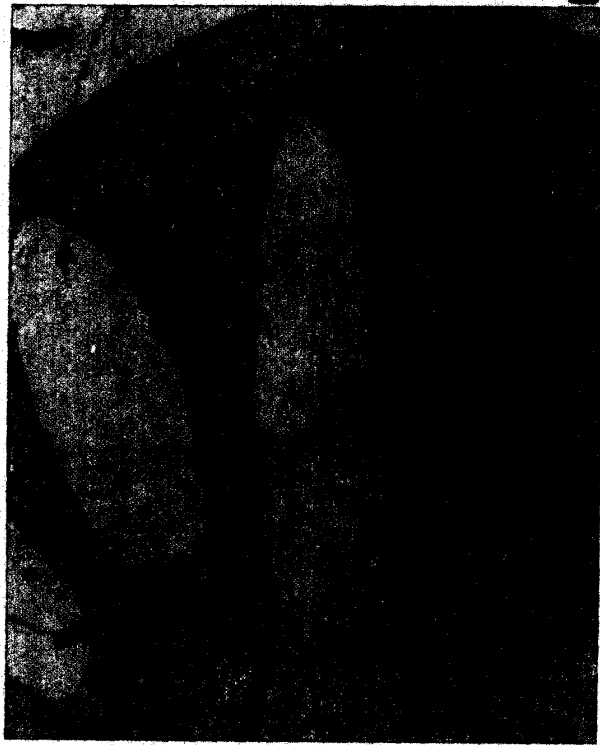


FIG. 14

Madrid,

30 DIC. 1900

J. GOMEZ ACEBO Y MODER
D. P.