

27 MA



267754

PATENTE  
DE  
INVENCION

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE HILOS Y FIERAS  
POR HILATURA DE SOLUCIONES SULFURICAS DE POLIMERIZADOS DE  
ACRILONITRILLO", a favor de la firma alemana PHRIX-WERKE  
Aktiengesellschaft, domiciliada en Hamburgo 36 (Alemania )  
"Stephansplatz 10".

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de hilos y fibras por hilatura de soluciones sulfúricas de polimerizados de acrilonitrilo.

- Se sabe que, empleando ácido sulfúrico de una concentración superior al 65%, y más ventajosamente del 70 al 75%, se pueden preparar, a temperaturas entre + 10 y - 20°, soluciones de poliacrilonitrilo con un contenido de polimerizado superior al 10%, las cuales son estables en la gama de temperatura mencionada y, por precipitación en baños precipitantes apropiados, se pueden elaborar en productos moldeados. En calidad de líquidos precipitantes se han empleado, entre otros, el agua, las soluciones salinas acuosas y soluciones débiles de ácido, entre ellas también las de ácido sulfúrico diluido del 20 al 40%.
5. La posibilidad de poder moldear soluciones de poliacrilo-
- 10.
- 15.



267754

- nitrito en ácido sulfúrico en baños que contienen como precipitante también ácido sulfúrico es, como se comprende, de sumo interés para la práctica a causa de la ventaja que implica la recuperación muy sencilla del ácido sulfúrico empleado como disolvente, por mera evaporación del agua excedente de los baños precipitantes. Según el modo operatorio que hasta ahora se conocía, empleando ácido sulfúrico diluido como líquido del baño precipitante, es ciertamente posible obtener de soluciones de poliacrilonitrilo artículos moldeados, y por lo tanto también hilos, pero de esta manera no se logra preparar hilos con las propiedades deseadas para el uso. Si se hila una solución de poliacrilonitrilo en ácido sulfúrico al 70-75%, por ejemplo en baños precipitantes constituidos por ácido sulfúrico al 20 a 40%, los hilos formados no se pueden extraer de la tobera más que con poca velocidad, de 4 a 5 m/minuto a lo sumo, y se rompen enseguida cuando se intenta elevar la velocidad de extracción. Los hilos así preparados se pueden ciertamente estirar, por ejemplo en una zona de agua caliente, en un 200%, pero eso no basta para obtener propiedades suficientes de resistencia y alargamiento. Los resultados son aproximadamente tan malos como en el caso de emplear agua como precipitante, con lo cual tampoco se pueden obtener más que hilos muy escasamente extendibles, pues alrededor del núcleo del hilo que sale de la tobera se forma inmediatamente una cutícula tenaz, que impide la configuración deseada del producto.
- Ahora se ha descubierto que se pueden producir hilos utilizables para fines textiles hilando soluciones de polimerizados de acrilonitrilo preparadas con empleo de un ácido sulfúrico al 70 a 75%, si se utilizan baños precipitantes con un contenido de ácido sulfúrico de 48 a 56%, y de preferencia de 50 a 55%.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



- 3 -

267754

De esa manera se obtienen hilos que presentan en toda la sección transversal una estructura de gel uniforme, que se les puede extraer con mayor coeficiente de alargamiento y estirar ampliamente en la zona caliente consecutiva, con lo que se obtienen hilos extraordinariamente finos, incluso inferiores al valor de 1 denier.

5.

La escala de 48 a 56% de ácido sulfúrico que ha de mantenerse en el baño precipitante, según este invento, es crítica.

10.

Las concentraciones de ácido sulfúrico a partir de 55-56% hacia arriba, dan hilos de carácter gomoso, con resistencia muy escasa. Empleando mayores concentraciones de ácido sulfúrico, la coagulación es tan débil que ya no se origina un hilo coherente. Si el contenido de ácido sulfúrico del baño precipitante se halla en la escala de 45 a 48-49%, se pueden ciertamente

15.

extraer los hilos, sin que se rompan, de la tobera, con velocidades algo más elevadas que si la concentración de ácido sulfúrico del baño precipitante es, por ejemplo, de 20%, pero los grados del estiraje obtenibles son insatisfactorios. Evidentemente,

20.

la coagulación de los hilos en toda la sección transversal no es todavía suficientemente uniforme, de modo que la superficie de los hilos forma aún una cutícula que impide un estiraje más intenso.

25.

Se sabe que, para llegar a hilos textiles irreprochables, deben hilarse soluciones de poliacrilonitrilo en soluciones, aproximadamente al 59 a 60%, de sales, como el cloruro de cinc, o mezcla de éste con cloruro cálcico o cloruro sódico, en baños precipitantes que contienen 40 a 46% de la misma sal o mezcla de sales que se halla en la solución por hilar. Además, se sabía también que las soluciones de poliacrilonitrilo en ácido

30.

nítrico al 59 a 60% solo se pueden hilar dando hilos utiliza-

267754

27 MAY



- bles cuando el baño precipitante contiene 44 a 46% de ácido nítrico. Es sorprendente y no de esperar que al hilar en baños con contenido de ácido sulfúrico poliacrilonitrilo disuelto en ácido sulfúrico se originaran hilos prácticamente utilizables únicamente en el caso de que la concentración de ácido sulfúrico del baño precipitante se halle, en el sentido del invento, en la escala de 48 a 56%, mientras un contenido de ácido sulfúrico de 40 a 46% no conduce a hilos apropiados para los fines textiles.
- 5.
10. Los baños precipitantes empleados para el procedimiento de esta invención no necesitan, a diferencia de lo que ocurre en los modos operatorios similares, estar profundamente refrigerados. Es conveniente mantener la temperatura del baño en la escala de 15 a 20°, pero también se puede trabajar a temperaturas fuera de esta escala, o sea a temperaturas más bajas y más altas.
- 15.
20. Para el procedimiento de esta invención son aptos, no solamente el poliacrilonitrilo puro, sino también mezclas de polimerizados de acrilonitrilo con polimerizados mixtos de diversos compuestos vinílicos, como la vinilpiridina, el acetato de vinilo o el ácido metacrílico. En general, el contenido de tales aditivos no debe superar al 15%.

EJEMPLO

25. Una solución de 10% de poliacrilonitrilo en ácido sulfúrico al 74%, recién preparada y mantenida a temperatura de + 8° a + 12° mediante refrigeración por agua, se extruye y se hila en el transcurso de dos horas. La solución se impulsa, con ayuda de una bomba de hilatura resistente a la corrosión, por una tobera de 460 agujeros de diámetro 200, a un baño de ácido sulfúrico al 53-54% que se mantiene a temperaturas de + 18° a +20°
- 30.

- 5 - 26 7 75 27 MAY.



mediante enfriamiento con agua corriente. Después de un trecho de 20 a 30 cm. sobre un dispositivo descargador, el cable se aporta a los baños de lavado, en los cuales se le deja completamente exento de ácido. A continuación se hace pasar el haz de hilos por un baño con agua hirviendo, con lo que se extiende en un múltiplo. Después del secado se corta el cable, se le encoge y se le prepara.

5.

Los datos textiles de los hilos o fibras obtenidos en diferentes condiciones de coeficiente de alargamiento y estiraje se compendian en la siguiente tabla:

10.

Coeficiente de alargamiento de la tobera %	Estiraje en agua caliente %	Sin encoger			Encogido		
		deniers	Rkm	Extensión %	deniers	Rkm	Extensión %
605	650	0,95	31,8	19,8	1,06	26,4	40,3
490	700	1,22	32,9	22,2	1,37	29,7	36,7
420	775	1,24	35,0	22,5	1,39	33,1	42,4

15.



N O T A

267754

Hecha la descripción del presente invento se hace constar, que esta solicitud se acoge a la prioridad de la solicitud de patente alemana N° P 25 222 IV<sub>a</sub>/29b., depositada el 22 de Junio de 1960, y que se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

5.

1.- Procedimiento para la preparación de hilos y fibras por hilatura de soluciones sulfúricas de polimerizados de acrilonitrilo, preparadas con empleo de un ácido sulfúrico al 70 a 75%, que eventualmente contienen además un polimerizado mixto de compuestos de vinilo, en baños precipitantes que contienen ácido sulfúrico, caracterizado por el hecho de que se emplean baños precipitantes con un contenido de ácido sulfúrico de 48 a 56%, y de preferencia de 50 a 55%.

10.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el baño precipitante se mantiene a una temperatura de 15 a 20°.

15.

3.- Procedimiento para la preparación de hilos y fibras por hilatura de soluciones sulfúricas de polimerizados de acrilonitrilo.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de seis hojas foliada y mecanografiadas por una sola cara

Madrid, a 27 de Mayo de 1961

PHRIX-WERKE Aktiengesellschaft  
p. a.

JANET BROWN BAYLIS  
P.F.