

27 JUN. 1963



287513
287513

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

PATENTE D E INVENCION

formulada el 29 de Abril de 1963, con el nº 287.513

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA, entidad japonesa, establecida en 25-1, Dojimahamadori-1-chome, Kita-ku, Osaka, Japón, por:

" PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR FIBRAS SINTETICAS POR HILATURA EN HUMEDO DE POLIMEROS DE ACRILONITRILLO "

En la preparación de fibra sintética a partir de polímero y copolímero de acrilonitrilo utilizando el método de hilatura con ácido nítrico, la presente invención proporciona un método nuevo y útil para obtener fibra sintética acrílica de buena sensación al tacto, especialmente confortable cuando está en contacto directo con la piel, imponiendo un límite específico sobre condiciones tales como el peso molecular del polímero materia prima, su concentración en una solución de hilatura o la viscosidad de una solución de polímero que ha de ser hilada, disolventes de hilatura y condiciones de secado.



La presente invención se refiere, más especialmente, a un método para producir fibra sintética acrílica con buena sensación al tacto, que comprende disolver polímero de acrilonitrilo con un peso molecular medio de 60.000 a 100.000, en ácido nítrico de más del 66% que contiene menos de 0,0005% en peso de ácido nitroso, a 5°C o menos, para obtener una solución de hilatura con una viscosidad de por lo menos 700 poises a 0°C, y conservar la solución de hilatura a una temperatura de 5°C o menos, y extruir la solución de hilatura en un baño de coagulación acuoso que contiene de 28 a 36% en peso de ácido nítrico mantenido a 5°C o menos, para efectuar así la coagulación de la solución de hilatura mientras se proporciona a la coagulación fibrosa por lo menos un 15% de contracción. El material coagulada se introduce a continuación en una solución acuosa diluida de ácido nítrico al 15-25%, hasta que se completa la coagulación. Los materiales completamente coagulados se lavan con agua para eliminar tanto como sea posible el ácido nítrico del material fibroso y, seguidamente, se someten a estirado en caliente en agua caliente a 100°C o menos, para hacer la relación de estirado total de 7 a 11 veces, y se secan a una temperatura de 80°C o más.

La industria de la fibra sintética acrílica se ha desarrollado rápidamente, y se han obtenido diversos productos mediante procedimientos diferentes.

Son productos típicos, por ejemplo, el "orlón" de Du Pont, producido por un método de hilatura en seco que utiliza dimetilformamida como disolvente; el "Acrylan" de Chemstrand, preparado utilizando dimetilacetamida como disolvente, solución acuosa diluida de dimetilacetamida como coagulante y sometiendo la fibra a un estirado en caliente; el "Zefran" de la Dew Chemical o

287513



27

el "Creslan" de la American Cyanamid, una fibra sintética acrílica preparada utilizando una solución acuosa concentrada de una sal inorgánica como disolvente, agua como coagulante y sometiendo la fibra así obtenida a un estirado en caliente, y de la

5 Asahi Chemical Industry Co. (preparado utilizando una solución acuosa concentrada de ácido nítrico como disolvente, una solución acuosa diluída de ácido nítrico como coagulante, y sometiendo la fibra así obtenida a un tratamiento de estirado en caliente).

10 Sin embargo, es sabido que tienen diferente sensación al tacto, diferente caída y otras propiedades físicas diferentes, a pesar de la similitud de sus composiciones químicas. En otras palabras, las diferencias de los procedimientos de fabricación pueden variar mucho algunas de las propiedades de los textiles

15 La expresión extremadamente abstracta de "buena sensación al tacto" que es la gran característica de la fibra acrílica preparada por el método de esta invención, no puede ser indicada numéricamente, pero es cierto que la fibra preparada mediante esta invención produce una buena sensación al contacto con la

20 piel. Como existe una diferencia considerable en cuanto al tacto y a la sensación que producen en contacto con la piel, entre los productos de esta invención y los de otros métodos, se puede decir que esta invención es muy útil desde el punto de vista comercial.

25 Con el fin de obtener los beneficios de la presente invención para la fibra acrílica que produce buena sensación al tacto, especialmente una buena sensación en contacto con la piel, se requiere adoptar un procedimiento de producción regulado por condiciones más estrictamente limitadas, que nunca han sido enseñadas por los métodos usuales. Debe advertirse que todas las

30

287513



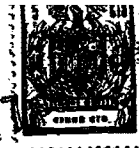
21

condiciones tales como el peso molecular del polímero, la concentración del disolvente, la temperatura de la solución de hilatura y la del baño de coagulación y otras condiciones de hilatura, y las condiciones de secado para las fibras húmedas después del estirado en caliente, están adecuadamente relacionadas unas con otras.

Primeramente, es necesario utilizar como disolvente ácido nítrico de por lo menos 66% de HNO_3 y de menos de 0,0005% de compuestos nitrosos, por ejemplo NO_2 , HNO_2 y sus sales, N_2O y N_2O_3 . La razón por la que se necesita dicha concentración de ácido nítrico está basada principalmente en el hecho de que el estado disuelto del polímero de acrilonitrilo en la solución de hilatura es muy afectado por la concentración del ácido nítrico empleado y, además, dicho estado en solución afecta mucho a las propiedades físicas de las fibras resultantes. Cuando se utiliza ácido nítrico de menos de un 65% de HNO_3 , no pueden obtenerse beneficios satisfactorios con esta invención.

Los resultados del examen realizado, teniendo en cuenta los efectos de la concentración de ácido nítrico sobre el estado en solución, y utilizando la viscosidad intrínseca de una solución diluída de dicho polímero como medida del estado en solución, son los siguientes: el poliacrilonitrilo que muestra una viscosidad intrínseca de $375 \text{ cm}^3/\text{g}$ en solución en dimetilformamida, se disuelve en ácido nítrico del 55% para mostrar una viscosidad intrínseca de 240 c.c./g; en ácido nítrico del 60%, 336 c.c./g; en ácido nítrico del 65%, 401 c.c./g; en ácido nítrico del 70%, 455 c.c./g; y en ácido nítrico del 75%, 478 c.c./g; respectivamente. Cuando estos valores se representan gráficamente frente a la concentración del ácido nítrico, es evidente que la viscosidad intrínseca aumenta rápidamente al crecer la con -

287513



centración de ácido nítrico, y la velocidad creciente disminu-
ye gradualmente cuando la concentración llega a ser más eleva-
da de un 70% aproximadamente. En otras palabras, en el caso de
una concentración de ácido nítrico más baja, afectará mucho las
5 propiedades físicas de la solución de polímero, incluso una pe
queña diferencia de concentración de ácido nítrico.

Es conveniente, generalmente, que los disolventes para
preparar soluciones de hilatura para la producción de fibras,
sean los que disuelven favorablemente los polímeros que consti-
10 tuyen los materiales de partida. La experiencia nos ha enseñado
que una solución de hilatura que tiene un buen estado en
solución, preparada utilizando un buen disolvente, proporciona
buenas propiedades físicas a la fibra obtenida mediante pro
cedimientos de coagulación y estirado en caliente. De la compa
15 ración de las viscosidades intrínsecas entre la solución de
dimetilformamida y la solución de ácido nítrico, resulta evi-
dente que es preferible utilizar ácido nítrico de más de un
62,5%, cuya solución de polímero muestra la viscosidad intrín-
seca comparable con la de la solución en dimetilformamida. La
20 fibra obtenida por coagulación de la solución de hilatura pre
parada disolviendo el polímero en un disolvente orgánico, tal
como dimetilformamida, se estira en caliente usualmente a una
temperatura más alta de unos 120°C, como se indica en la des-
cripción de la publicación de patente japonesa número SHO
25 32-1364. Desde el punto de vista económico, el estirado en
caliente a temperaturas altas no proporciona beneficio. Sin
embargo, ha sido necesaria dicha temperatura elevada para pro
ducir fibras con propiedades físicas satisfactorias. Por lo
tanto, si fuera posible producir la fibra coagulada que pu-
30 diera ser estirada en caliente satisfactoriamente a alrededor



de 100°C por un método determinado, sería de gran importancia desde el punto de vista industrial.

En el caso de que se utilice como disolvente para preparar la solución de hilatura, ácido nítrico de 62,5% que proporciona la misma viscosidad intrínseca que la solución en dimetilformamida, el hilo coagulado obtenido a partir de ella necesita también ser estirado en caliente a 120-130°C en baño de vapor sobrecalentado o en sistemas de glicerina y agua, para obtener propiedades físicas satisfactorias de la fibra.

sin embargo, el estado en solución del poliacrilonitrilo disuelto en una solución de hilatura, resulta notablemente mejorado con el aumento de la concentración de ácido nítrico, siendo muy posible preparar el hilo coagulado que pueda ser estirado en caliente a 100°C, utilizando más de un 66% en peso de ácido nítrico como disolvente. Esto es un descubrimiento importante desde el punto de vista industrial, así como desde el punto de vista de las propiedades de la fibra resultante. Así, es una base importante de esta invención el seleccionar concentraciones adecuadas de ácido nítrico para hacer posible que la fibra coagulada sea fácilmente estirada en caliente. Además, la solución de hilatura así preparada debe tener la viscosidad de 700 poises o más a 0°C, y la solución de hilatura proporciona resultados notablemente favorables utilizando un polímero que tenga el peso molecular medio de 60.000 a 100.000. sin embargo, no es conveniente que la viscosidad de una solución exceda de 2.000 poises. Cuando la viscosidad excede de 2000 poises, son extremadamente difíciles las operaciones tales como el transporte de la solución por una tubería, la supresión de la espuma o la filtración de la solución. La determinación del peso molecular se conduce más preferiblemente de



acuerdo con el método de dispersión de la luz, y el polímero de acrilonitrilo del peso molecular conveniente, que contiene por lo menos un 85% de acrilonitrilo, muestra la viscosidad intrínseca de 115 cm³/g-170 cm³/g a 35°C, en solución en dimetilformamida. No hay nada que objetar a que el ácido nítrico disolvente contenga alguna cantidad de otros compuestos hasta un grado tal que no afecten seriamente el estado en solución del polímero. Sin embargo, debe advertirse que incluso cuando se emplea como disolvente un ácido nítrico tan altamente concentrado, la desnaturalización del polímero de acrilonitrilo en dicha solución hace imposible que proporcione los beneficios de la presente invención. En los procedimientos para la producción de fibras acrílicas mediante el uso de una serie de los disolventes orgánicos anteriormente mencionados, no es necesario tener en cuenta en absoluto la reacción química entre el polímero y el disolvente. Por lo tanto, las fibras resultantes muestran propiedades químicas que son inherentes al polímero. En contraste con ellas, cuando se utiliza como disolvente un ácido nítrico concentrado, debe ser tenida siempre en consideración la reacción del polímero de acrilonitrilo con el ácido nítrico. En el caso de que se emplee un ácido nítrico de más del 66% en peso de HNO₃, tiene lugar una reacción química inevitable entre las moléculas de polímero de acrilonitrilo y el ácido nítrico. Por ejemplo, en la descripción de la patente U.S.A. número 2.928.715, Harbig ha reconocido que la reacción de nitración de un polímero tiene lugar cuando se utiliza ácido nítrico de más de un 65% de HNO₃. Sin embargo, el efecto de una reacción o nitración muy ligera sobre las propiedades de la fibra, ha sido considerado como insignificante en comparación con los efectos, por ejemplo, de la hidrólisis del grupo

237513



27

nitriilo de la cadena de polímero, la reticulación y la degradación del polímero. No obstante, los resultados experimentales de los presentes inventores, demostraron los siguientes hechos. La reacción de nitración del polímero de acrilonitrilo en ácido nítrico de más de un 65%, es favorecida por una cantidad extremadamente pequeña de ácido nitroso (dióxido de nitrógeno), pero es completamente evitada durante un tiempo definido necesario para la producción industrial, por ejemplo de unas 200 horas, en caso de que el contenido de ácido nitroso del ácido nítrico sea eliminado hasta un grado menor de 0,0005%, preferiblemente menor de 0,0003%. Además, con el fin de evitar completamente dicha reacción, debe eliminarse el ácido nitroso, debiendo ser mantenidas a una temperatura más baja de 5°C, y preferiblemente a menos de 3°C, las temperaturas de disolución de los polímeros, de almacenamiento de la solución de hilatura resultante y de traslado de la solución de hilatura. El límite inferior de temperatura del baño de coagulación se determina como de -30°C por razones de tipo industrial y económico. Para enfriar el baño por debajo de -30°C y para hilar la fibra a menos de esta temperatura, se necesitan dispositivos y consideraciones especiales. Sin embargo, dentro de la temperatura de hilatura posible, cuanto más baja es la temperatura del baño de coagulación mejor es el tacto de un hilo producido. Como se ha mencionado arriba, con el fin de utilizar ácido nítrico que contenga menos de 0,0005% de ácido nitroso como disolvente para los polímeros de acrilonitrilo, debe prestarse siempre una atención cuidadosa al almacenamiento del ácido. Puede ser necesario, por ejemplo, tener siempre urea en el ácido nítrico del que se ha eliminado el ácido nitroso, y mantener el ácido a una temperatura baja. Asimismo, un tubo que conduce a un disolvedor debe también

5

10

15

20

25

30

287513



estar enfriado a una temperatura baja.

Además, la calidad del ácido nítrico mismo debe ser cuidadosamente examinada antes de su uso. Por ejemplo, algunas veces se encuentra en el mercado ácido nítrico del que apenas puede eliminarse el ácido nitroso debido a las impurezas que tiene incorporadas en él. Los inventores han experimentado muchos casos en los que tal ácido nítrico reproduce fácilmente ácido nitroso por descomposición del ácido nítrico, aunque ha ya sido eliminado por completo el ácido nitroso. Prácticamente, se ajusta mejor a la presente invención el ácido nítrico del que puede eliminarse fácilmente el ácido nitroso. Por ejemplo, si la cantidad de dióxido de nitrógeno llega a ser menos de 0,01% cuando se airean a 50°C 500 c.c. de ácido nítrico en un matraz, este ácido nítrico es utilizado preferiblemente como disolvente para producir fibra sintética acrílica. Debido a las razones mencionadas en lo que antecede, es muy conveniente aplicar condiciones limitadas a la producción de fibra sintética acrílica con ácido nítrico como disolvente. Ahora bien, en cuanto a la concentración de ácido nítrico, como el grado de aumento de solubilidad del polímero de acrilonitrilo en ácido nítrico disminuye cuando la concentración de ácido nítrico excede de un 70% en peso aproximadamente, como ya se ha explicado, no puede esperarse ninguna ventaja del uso de una concentración muy alta de ácido nítrico que cubra la desventaja económica que trae consigo el uso de una concentración tan alta. Además, si la concentración de ácido nítrico excede del 80%, se producen, aunque muy ligeramente, varias reacciones indeseables entre la cadena molecular de poliacrilonitrilo y el ácido nítrico, las cuales no han sido todavía resueltas. Estas reacciones, aunque ligeras, estropean extremadamente la buena



sensación al tacto de la fibra de acrilonitrilo. Debido a las razones mencionadas arriba, el límite superior de la concentración de disolvente ácido nítrico, se determina como de un 80% en la presente invención. Como segunda condición necesaria para obtener los beneficios de la presente invención, la solución de hilatura preparada en las condiciones arriba indicadas, debe ser hilada por extrusión dentro de un baño de coagulación que contenga de 28% a 36% de solución acuosa de ácido nítrico mantenida a o por debajo de 5°C. Las condiciones de coagulación, así como el estado en solución del polímero en una solución de hilatura, son los importantes factores que afectan la fina estructura de gel del hilo coagulado. Por ejemplo, si la temperatura del baño de coagulación se mantiene por encima de 5°C, o si la concentración fuera del margen anteriormente indicado es menor de 28% o mayor de 36%, el resultado no muestra ninguna característica de la presente invención. El hilo de coagulación así obtenido se hace pasar después a través de una solución acuosa diluida de ácido nítrico de 15 a 20% en peso, y, seguidamente, se hace pasar por agua para lavar el ácido. No siempre es necesario mantener el baño de la segunda coagulación por debajo de 5°C, pero no es conveniente elevar la temperatura por encima de la temperatura ambiente. Además, para alcanzar los beneficios favorables de la presente invención, debe darse al hilo en el primer baño de coagulación durante el proceso de coagulación, una concentración de un 15% a un 50%. Sin embargo, en el segundo baño de coagulación no se necesita especialmente esta concentración.

Después de lavar con agua el hilo así coagulado para eliminar de él el ácido, se somete a un estirado en caliente, en agua caliente a 100°C o menos, para proporcionar un estirado



de por lo menos 7 veces. Es posible también practicar el estirado en caliente, utilizando baños de estirado de varias etapas y elevando por orden las temperaturas del baño. Pero, por el contrario, si la relación total de estirado en caliente y en húmedo excede de 11 veces, serán obstaculizados los beneficios de la presente invención, con la temperatura de estirado, es suficiente, finalmente, una temperatura que proporcione al hilo coagulado un estirado en proceso húmedo de por lo menos 7 veces la longitud original. Para esta finalidad es generalmente adecuada una temperatura de 80°C o más. Sin embargo, cuando se practica el estirado en caliente en varias etapas, la temperatura del primer baño puede ser de alrededor de 60°C. En este caso, se puede añadir una pequeña cantidad de sal inorgánica, compuesto orgánico, ácido inorgánico u orgánico, al medio de estirado en caliente, es decir al agua, en tal cantidad que no perjudique las características del estirado en caliente. Sin embargo, es muy poco deseable el empleo de un baño de solución de sal inorgánica concentrada. Después del estirado en caliente, la fibra húmeda resultante debe ser necesariamente secada con aire calentado por lo menos hasta más de 80°C, para obtener los beneficios de la invención. La fibra secada a una temperatura menor de 80°C, no tendrá los beneficios de la invención. En tanto se emplee una presión normal para el secado, la temperatura realmente aplicada a la fibra no excederá de 100°C y, por lo tanto, es suficiente la temperatura del aire caliente inferior a los 150°C. Un tratamiento por calor adecuado de la fibra después del secado, no le comunica los beneficios de la presente invención.

Las diversas condiciones arriba mencionadas para el hilado, indican condiciones combinadas y relacionadas para producir



una fibra con buena sensación al tacto. Los factores que afectan esta sensación al tacto en la solución de hilado fueron considerados en relación con el estado disuelto del polímero de acrilonitrilo, pero en la hilatura estos factores pueden ser explicados en relación con la microestructura del coagulante gelatinoso formado. El hecho, por ejemplo, de que la viscosidad de una solución de hilatura debe exceder por lo menos de 700 poises, parece afectar a la condición de microestructura. Debe pensarse también que las condiciones del estirado en caliente están muy relacionadas con la deformación de esta microestructura. Aunque la expresión "sensación al tacto" no es apropiada para indicar valores fijos, se utilizó como medida para determinar las condiciones arriba mencionadas para la producción de fibra de acrilonitrilo. Las propiedades mecánicas de una fibra, tales como resistencia a la tracción, elasticidad y fragilidad, no son adecuadas para ser utilizadas como expresión de la sensación al tacto de una fibra. Por consiguiente, es difícil comparar numéricamente las sensaciones al tacto de una fibra producida dentro de las condiciones de la presente invención, y de una fibra producida con otras condiciones.

En la realización de la presente invención, el polímero de acrilonitrilo o su copolímero se prepara por un método conocido. En el caso de la preparación de copolímero de acrilonitrilo, se utiliza una mezcla de monómeros compuesta principalmente por acrilonitrilo. Es preferible que la cantidad de acrilonitrilo sea de por lo menos un 85% aproximadamente, y que la cantidad de monómero copolimerizable sea inferior al 15% en peso de la mezcla de monómeros total. Si la cantidad de acrilonitrilo en la mezcla de monómero es menor de un 85% en peso apro-



ximadamente, no se obtendrán suficientemente los beneficios de la presente invención, aunque el copolímero se trate de acuerdo con la presente invención. Son ejemplos típicos de monómero copolimerizable con acrilonitrilo para producir copolímeros, los compuestos que tienen radicales $\text{CH}_2=\text{CH}-$ simples. Por ejemplo, esteres vinílicos, especialmente esteres vinílicos de ácido monocarboxílico alifático saturado, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo y semejantes; ácido acrílico y ácido acrílico alfa-sustituído (por ejemplo ácido metacrílico y ácido etacrílico); ésteres y amidas de estos ácidos (por ejemplo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de butilo, acrilamidas, metacrilamidas, N-metil acrilamida, N-etil acrilamida, N-propil acrilamida, N-butil acrilamida, N-metil metacrilamida, N-etil metacrilamida, N-propil metacrilamida, y N-butil metacrilamida y semejantes); metacrilonitrilo, etacrilonitrilo y otros acrilonitrilos sustituidos por hidrocarburos, y otros diversos compuestos vinílicos y acrílicos que pueden dar un copolímero termoplástico por copolimerización con acrilonitrilo. También pueden ser empleados para la copolimerización con acrilonitrilo a fin de producir copolímeros útiles para la práctica de la presente invención, esteres alcohólicos de ácidos policarboxílicos alfa- o beta-insaturados y, además, compuestos vinílicos que contengan radicales de ácidos sulfónicos.

Para la producción de polímero y copolímero en la presente invención, pueden emplearse con éxito catalizadores usuales, tales como persulfato amónico o de metales alcalinos, ácido perbórico y ácido percarbónico, peróxido de hidrógeno, peróxido de benzoílo, peróxido de benzoílo sustituido con uno o más susti-



21

tuyentes en el núcleo benzóilo, peróxido de lauroilo, peróxido de benzoil lauroilo, peróxido de t-butilo, hidroperóxido de cumeno, y compuestos azo, tales como 2,2'-azo-bis-isobutironitrilo. Como auxiliares de la polimerización, se pueden emplear mercaptanos, tales como lauril mercaptano, beta-mercapto etanol, ácido tioglicólico y semejantes, y otros agentes de dispersión apropiados. Para la reacción de polimerización, se pueden emplear también disolventes, tales como agua, y otros disolventes orgánicos apropiados. Como es natural, los beneficios conseguidos por el método de esta invención, no están sólo limitados a los polímeros preparados por dicho método de polimerización, sino que son también aplicables a polímeros obtenidos por otros métodos de polimerización realizados utilizando por ejemplo ácidos hidroxil-sulfónicos o sus sales y compuestos inorgánicos que contengan átomos de azufre tetravalente. Los siguientes son ejemplos de la invención.

Ejemplo 1

Se preparó una solución de hilatura, disolviendo polímero de acrilonitrilo compuesto de 90% de acrilonitrilo, 5% de acrilato de metilo y 5% de acetato de vinilo con un peso molecular medio de 85.000, en ácido nítrico del 70%. El disolvente, ácido nítrico del 70%, se purificó previamente hasta que el contenido de ácido nitroso alcanzó un 0,0004%, mediante la adición de peróxido de hidrógeno y urea. El polímero se disolvió en dicho ácido nítrico mantenido a 30C, y se mantuvo la temperatura de las operaciones de traslado de la solución de hilatura a la máquina de hilatura, desespumación y otras, a 50-100C. El polímero se disolvió en el disolvente para dar una viscosidad de 1100 poises a 0C. Esta solución de hilatura se extruyó a través de una hile

287513



ra de 2000 orificios, con orificios de 0,1 mm de diámetro, en una solución acuosa al 30% de ácido, a 3°C de temperatura, y a una velocidad lineal de 7 m por minuto, donde fué coagulada. Durante la coagulación, la fibra estuvo sometida a una contracción de un 18%. Seguidamente, se trasladó la fibra al segundo baño de coagulación que comprendía una solución acuosa de ácido nítrico al 20%, a 15°C de temperatura y, seguidamente, se lavó con agua. En el segundo baño de coagulación así como en el baño de agua, se fijó cada rodillo de manera que no tuviera lugar un encogimiento de la fibra. La fibra coagulada así obtenida, se sometió a estirado en caliente en 9 veces en agua caliente a 90°C (el pH del agua se ajustó a 3 con ácido fosfórico), y la fibra hinchada resultante se secó en aire caliente a 130°C. La fibra así obtenida, tenía un tacto extremadamente bueno. Sin embargo, la sensación al tacto de la fibra producida en las mismas condiciones mencionadas arriba, con la excepción de que se utilizó ácido nítrico al 65% como disolvente de la solución de hilatura, no fué tan buena comparada con la de la fibra arriba mencionada.

Ejemplo 2

Un copolímero binario compuesto de 93% de acrilonitrilo y 7% de acrilato de metilo con el peso molecular medio de 77.000, se disolvió en el mismo ácido nítrico del Ejemplo 1, a 0°C de temperatura, para preparar una solución de hilatura con una viscosidad de 800 poises a 0°C. La solución de hilatura se mantuvo entre 0°C y -5°C, hasta que llegó a la hilera, siendo extruída a continuación a través de la hilera en una solución acuosa de ácido nítrico al 32%, mientras se sometía a una contracción de un 15%. Seguidamente, se introdujo la fibra en una solución



acuosa de ácido nítrico al 15%, se lavó con agua, se estiró en caliente hasta 8 veces, en agua caliente a 100°C, y, seguida - mente, se secó en aire caliente a 100°C. La fibra así obtenida tenía una sensación al tacto extremadamente buena. Sin embargo, 5 la sensación al tacto de la fibra obtenida en las mismas condiciones que arriba, con la excepción de que se empleó como disolvente ácido nítrico del 70% que contenía 0,03% de ácido nitroso, no fué tan buena en comparación con la de la fibra arriba mencionada.

10

Ejemplo 3

Se disolvió un copolímero ternario compuesto de 92% de acrilonitrilo, 7% de acrilato de metilo y 1% de metalil sulfonato sódico con un peso molecular medio de 90.000, en ácido nítrico del 68% a 0°C, para preparar una solución de hilatura. Esta 15 solución mostró la viscosidad de 1300 poises a 0°C. El ácido nítrico se purificó por completo previamente, hasta que el contenido de ácido nitroso llegó a ser 0,0002%. Después de la disolución, todas las operaciones se condujeron a 2°C. La solución 20 de hilatura se extruyó a través de una hilera con orificios de 0,08 mm de diámetro, en ácido nítrico del 33%, a -5°C, para coagularla, mientras se le daba una contracción de un 20%. Seguidamente, se introdujo la fibra en ácido nítrico del 19% a 15°C, se lavó con agua para eliminar el ácido en lo posible, se 25 sometió a un estirado en caliente de 4 veces, en agua caliente a 70°C, y a un estirado en caliente de 2 veces, en agua caliente a 100°C, y se secó en aire caliente a 150°C. La fibra resultante tenía una sensación al tacto extremadamente buena, pero una fibra preparada por estirado en caliente solamente en el 30 primer baño de estirado hasta 4 veces, o la fibra preparada con

287513



27 J

el estirado en caliente adicional de 3 veces en la segunda operación, no tenían tan buena sensación al tacto en comparación con la de la fibra arriba mencionada.

5

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10

15

20

25

30

1.- Un procedimiento para fabricar fibras sintéticas por hilatura en húmedo de polímeros de acrilonitrilo que contienen por lo menos un 85% de acrilonitrilo y menos de 15% de comonomero de hidrocarburo etilénicamente insaturado con arreglo al método del ácido nítrico, un perfeccionamiento que comprende: disolver el polímero acrilonitrílico a una temperatura comprendida entre -30°C y $+5^{\circ}\text{C}$ en un disolvente a base de ácido nítrico de más de 66% y menos de 80% en peso, del cual se ha extraído el ácido nitroso de modo que el contenido de éste resulta menor de 0,0005%, para preparar una solución de hilatura de una viscosidad comprendida entre 700 y 2000 poises a 0°C ; mantener la temperatura, en todas las etapas que siguen, comprendida entre -30°C y $+5^{\circ}\text{C}$; extruir dicha solución de hilatura pasándola a un baño de coagulación mantenido a una temperatura comprendida entre -30°C y $+5^{\circ}\text{C}$, que contiene ácido nítrico de entre 28% y 36% para coagular la solución al tiempo que se le da a los filamentos resultantes un encogimiento de al menos 15% y no más del 40%; tratar los filamentos con una solución acuosa de 15% a 25% de ácido nítrico; lavar con agua; estirar los filamentos en agua caliente a menos de 100°C y no menos de 60°C hasta hacer que la relación

27 JUN 1963

total de estirado térmico sea de 7 a 11 veces; y luego secar los filamentos a una temperatura de 80° a 100°C.

2.- Procedimiento para fabricar fibras sintéticas por hilatura en húmedo de polímeros de acrilonitrilo.

5 tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de dieciocho hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 JUN. 1963

Alfonso de Eizaga
Director

287513

PPR.