

EX-I
11966



571068

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía,
a favor de:

ACSA-APPLICAZIONI CHIMICHE S.p.A.

entidad italiana, domiciliada en Corso
Europa 20, MILAN, Italia, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA ESTIRAR FILAMENTOS"

= = = = =

Inventores : Corrado Mazzolini y
Giorgio Cazzaro

Prioridad : Solicitud de patente en
Italia n° 5995/64 del
18 Marzo 1964.



311068

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para estirar filamentos obtenidos a partir de polímeros sintéticos. - - - - -

5. La presente invención se refiere más particularmente a un procedimiento para estirar filamentos de poliacrilonitrilo. - - - - -

10. La expresión filamento, cuando se utilice en la presente memoria y en sus reivindicaciones, designará filamentos, fibras y mechas obtenidas por medio de hilatura seca o húmeda, independientemente de la utilización a que se destinan o de su transformación eventual en hilados. - - - - -

15. Con polímeros a partir de acrilonitrilo se designa los polímeros, copolímeros, polímeros injertados o mezclas de éstos que contienen por lo menos 35 % en peso de acrilonitrilo y hasta 15 % en peso de uno o más compuestos copolimerizables a la manera del etileno. - - - - -

20. Es conocido que para mejorar las propiedades físicas y mecánicas de los filamentos es necesario estirarlos considerablemente hasta 1,500 % y más, según las propiedades del polímero, del hilado de partida o del hilado deseado. - - -

311068



Es conocido que tales altos estirados son útiles para incrementar la velocidad de la máquina de hilatura con reducción consiguiente en el coste del hilado obtenido. - -

5. Tal estirado puede realizarse en una fase simple, esto es realizarse después de que el filamento, obtenido por extrusión de una solución de poliacrilonitrilo en un baño coagulante apropiado, ha sido lavado para eliminar cualquier residuo del solvente o, mejor aún, este estirado puede realizarse en dos o más fases sucesivas. - - - - -

10. Según esta última técnica el filamento, coagulado y lavado, se estira primero a fin de orientar las moléculas de polímero a lo largo del eje de las fibras y se seca después, eventualmente se relaja y después se somete a un estirado plástico. - - - - -

15. Sin embargo, se prefiere generalmente realizar dos o más estirados sucesivos a temperaturas diferentes, con o sin relajación alternativa, a realizar un estirado simple a alta temperatura puesto que esta última tiende a producir un gran número de roturas en el filamento. - - - - -

20. La temperatura a la cual debe calentarse el filamento para obtener altos estirados debe ser tal que vuelva el filamento lo suficientemente plástico para permitir un ulterior estirado del mismo. - - - - -

Por otra parte es necesario que la temperatura y la velocidad a las que se hace pasar el filamento por la zona ca-

3 1 1 0 6 8



lentada sean tales que no tenga lugar descomposición del polímero o descoloración del filamento. - - - - -

5. En el caso de filamentos de poliácrlonitrilo la temperatura preferida y necesaria para estirar plásticamente el filamento está comprendida entre alrededor de 140°C y 200°C, pero preferentemente entre alrededor de 150°C y 170°C. - - -

10. Como es conocido, el estirado se realiza generalmente haciendo pasar el filamento entre dos juegos de rodillos que giran a velocidades periféricas diferentes, y colocando entre los juegos de rodillos un dispositivo de calentamiento.-

15. Dicho dispositivo de calentamiento puede ser un gorrón calentado, una placa calentada eléctricamente, una varilla metálica con una ranura longitudinal, una hendedura calentada por medio de bobinas de resistencia eléctrica o por otros medios apropiados o los rodillos de alimentación pueden calentarse internamente con medios apropiados como por ejemplo un calentador de resistencia eléctrica, etc. - - - - -

20. Estos dispositivos de calentamiento tienen sin embargo el inconveniente de no calentar uniformemente la mecha; no es posible controlar exactamente la temperatura del filamento; además, en el caso de mecha de número alto, tienen lugar roturas de los filamentos por fricción. - - - - -

25. El solicitante ha hallado ahora, y éste es el objeto de la presente invención, que un filamento sintético de cualquier número puede estirarse en una fase continua o discon-

311068



tínua sin ninguno de los inconvenientes anteriormente mencionados sometiendo el filamento a un estirado mientras está sumergido en un baño constituido de, por lo menos, una sal fundida inorgánica soluble en agua, en tales condiciones

5. que se vuelva el filamento lo suficientemente plástico sin producir la descomposición o descoloración del mismo. -

Preferentemente se utiliza una mezcla binaria, ternaria o similar de sales que tiene un punto de fusión no más alto de 160°, y en particular mezclas de nitratos y/o nitritos alcalinos tales como: nitrato potásico y nitrito sódico o nitrito potásico y nitrato sódico o nitrato potásico y nitrato lítico o nitrato potásico, nitrato sódico y nitrito sódico, o nitrato potásico, nitrato lítico y nitrato sódico y similares. - - - - -

15. Una de las principales ventajas de este procedimiento es que permite reducir a períodos muy cortos el tiempo requerido para obtener el equilibrio térmico de los filamentos a estirar y por ello hace posible efectuar el proceso de estirado a una velocidad muy alta. - - - - -

20. También se obtiene un intercambio de calor mejorado de forma que todos los filamentos están sometidos a un estirado plástico completo y uniforme a la misma temperatura. Este procedimiento permite por ello una alta uniformidad de las propiedades físico-mecánicas a lo largo y en el interior de la mecha y también estas propiedades son mucho mejores que las de las fibras no tratadas. - - - - -

25.

3 1 1 0 6 8



Otras ventajas son que el baño de sales fundidas utilizado no es corrosivo del polímero ni de los materiales que entran en contacto con dichas sales, y además las sales pueden eliminarse fácilmente del filamento simplemente por lavado con agua. - - - - -

5.

El estirado puede repetirse una, dos, tres o más veces, a la misma temperatura o a temperaturas diferentes según el número y las propiedades finales deseadas de los filamentos.

El procedimiento de estirado, objeto de la presente invención, es muy importante en la producción de números muy bajos del orden de 1/2 dinero por filamento, que no pueden producirse partiendo de poliacrilonitrilo por medio de ningún procedimiento de hilatura húmeda o seca de la técnica anterior conocido hasta la fecha por el solicitante. - - -

10.

Los ejemplos siguientes se presentan con el fin de ilustrar los conceptos de la presente invención. - - - - -

15.

Ejemplo nº 1

Una solución que tiene 25 % en peso de un copolímero, compuesto de 93 % en peso de acrilonitrilo y 7 % en peso de acetato de vinilo, en dimetilacetamida que tiene una viscosidad intrínseca (η) = 1,5 dl gr⁻¹, se extruye en un baño coagulante apropiado a través de una hilera de 1000 orificios de un diámetro de 0,075 mm. - - - - -

20.

La mecha así obtenida se colecta por medio de un juego de rodillos que tienen una velocidad periférica de 6,5 m/min

25.

311068



a fin de dar un estirado (dicho estirado en la hilera) al 85 %.

5. La mecha, entonces, se lava y se estira simultáneamente al 554 % en agua hirviente por medio de un juego de rodillos que tienen una velocidad periférica de 36 m/min y después de ello la mecha se acaba y se seca a 130°C.

Los filamentos así obtenidos tienen las propiedades siguientes:

- Título = 2,2 dineros
- 10. - Resistencia = 3,3 gr/din
- Resistencia nudo = 0,6 gr/din

Después de tratamiento al vapor en el autoclave a 3,6 atm los filamentos tienen las propiedades siguientes:

- Título = 3 dineros
- 15. - Resistencia = 2,5 gr/din
- Resistencia nudo = 2, gr/din
- Alargamiento ruptura = 36 %

Ejemplo nº 2

20. Una mecha de 1000 filamentos, que tiene un título total de 4500 dineros, obtenida según el Ejemplo 1 y que se ha sometido a un primer estirado en hilera al 48 % y a un segundo estirado en agua hirviente al 500 %, se colecta por medio de un juego de rodillos que tiene una velocidad periférica de 35 m/min. Después de acabada y secada la mecha a

311068



130°C, se estira de nuevo al 200 % por medio de un juego de rodillos que tiene una velocidad periférica de 70 m/min, en un baño que contiene una mezcla fundida de KNO_3 y $NaNO_2$, en la proporción de 60 : 40 y mantenido a 160°C. - - - - -

5. La mecha se lava luego con agua para eliminar las sales, se acaba y se seca. - - - - -

Los filamentos así obtenidos tienen las propiedades siguientes: - - - - -

- Título = 2,25 dineros
- 10. - Resistencia = 6,4 gr/din
- Resistencia nudo = 1,0 gr/din

Después de tratamiento al vapor en el autoclave a 3,5 atm, los filamentos tienen las propiedades siguientes: - - -

- Título = 3 dineros
- 15. - Resistencia = 4,4 gr/din
- Resistencia nudo = 3,1 gr/din
- Alargamiento ruptura = 40 %

Ejemplo nº 3

20. Una mecha de 1000 filamentos, que tiene un título total de 4500 dineros obtenida según el Ejemplo 2, se estira discontinuamente al 300 % en un baño que contiene una mezcla fundida de KNO_2 y $NaNO_3$ en la proporción de 50 : 50 y mantenido a 160°C. - - - - -

Los filamentos, después de ser lavados, acabados y se-

311068



cados, tienen las propiedades siguientes: - - - - -

- Título = 1,5 dineros
- Resistencia = 7,6 gr/din
- Resistencia nudo = 1,1 gr/din

5. Después del tratamiento al vapor en el autoclave a 3,5 atm, los filamentos tienen las propiedades siguientes: - - -

- Título = 2 dineros
- Resistencia = 4,8 gr/din
- Resistencia nudo = 3,4 gr/din

10. - Alargamiento ruptura = 32 %

Ejemplo nº 4

15. Una mecha de 1000 filamentos, que tiene un título total de 11000 dineros, obtenida según el Ejemplo 1, sometida a un primer estirado en hilera al 48 % y a un segundo estirado al 200 % en agua hirviente, se colecta por medio de un juego de rodillos que tienen una velocidad periférica de 14 m/min. -

20. La mecha, después de haber sido acabada y secada a 130°C, se estira de nuevo al 500 % por medio de un juego de rodillos que tienen una velocidad periférica de 70 m/min en un baño que contiene una mezcla fundida de KNO_3 , $NaNO_3$ y $NaNO_2$ en la proporción de 53 : 7 : 40 y mantenido a 160°C. -

La mecha se lava entonces con agua para eliminar sales, se acaba y se seca. - - - - -

Los filamentos así obtenidos tienen las propiedades si-

3 1 1 0 6 8

18 MAR



güentes: - - - - -

- Título = 2,2 dineros
- Resistencia = 6,5 gr/din
- Resistencia nudo = 0,9 gr/din

5. Después de tratamiento al vapor en el autoclave a 3,5 atm, los filamentos tienen las propiedades siguientes: - - -

- Título = 3 dineros
- Resistencia = 4,3 gr/din
- Resistencia nudo = 3,0 gr/din

10. - Alargamiento ruptura = 41 %

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

15. 1.- Procedimiento para estirar filamentos, del tipo obtenido a partir de polímeros sintéticos, caracterizado porque el estirado se realiza en un baño constituido de por lo menos una sal fundida inorgánica soluble en agua, en tales condiciones que se vuelvan los filamentos lo suficientemente plásticos sin producir descomposición o descoloración de los mismos. - - - - -

20.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque cuando dichos filamentos son de polímero de

3 1 1 0 6 8



acrilonitrilo dicho estirado se realiza en un baño que contiene por lo menos una sal fundida inorgánica soluble en agua, y dicho baño tiene una temperatura comprendida entre aproximadamente 140°C y 200°C, preferentemente entre aproximadamente 150°C y 170°C. - - - - -

5.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el baño contiene una mezcla binaria que tiene un punto de fusión no más alto de 160°C. - - - - -

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la mezcla binaria está compuesta de nitratos y/o nitritos alcalinos. - - - - -

10.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la mezcla binaria se elige del grupo compuesto de nitrato potásico-nitrito sódico y nitrito potásico-nitrato sódico. - - - - -

15.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el baño está constituido por una mezcla ternaria que tiene un punto de fusión no más alto de 160°C.-

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la mezcla ternaria está constituida por nitratos y/o nitritos alcalinos. - - - - -

20.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 6 o 7, caracterizado porque la mezcla ternaria está constituida por

311068



nitrate potásico, nitrate sódico y nitrito sódico. - - - -

9.- "PROCEDIMIENTO PARA ESTIRAR FILAMENTOS". - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de doce hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

5.

BARCELONA, 13 MAR 1965

P.A.

M. CURELL SUÑER