

PATENTE DE INTRODUCCION
=====

Your Case No. 12.259.

326083
28



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para producir una fibra sintética
partiendo de un producto termoplástico".

Solicitante: AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana,
residente en: Berdan Avenue, Township of Wayne,
Estado de New Jersey, EE. UU. de A.

Este invento se refiere a la preparación
de fibras sintéticas partiendo de polímeros y copo-
límeros de acrilonitrilo. De una forma más particu-
lar, se refiere a ciertos perfeccionamientos nuevos
5. y útiles de un procedimiento para la producción de

326083



fibras (incluyendo las monofilamentarias y multifilamentarias) partiendo del producto soluble termoplástico de la polimerización de una masa polimerizable que comprende principalmente acrilonitrilo.

5. Hasta el momento se han sugerido diversos métodos para la producción de filamentos, películas y otros artículos moldeados o extruídos partiendo del acrilonitrilo (acrilonitrilo polimérico) y de los copolímeros o interpolímeros con una mayor proporción
10. de acrilonitrilo y una menor proporción de otro monómero o monómeros. Por ejemplo, en la Patente Norteamericana de Rein nº 2.117.210 se propone que el poli-acrilonitrilo se disuelva en un compuesto de amonio cuaternario como es el cloruro de benzil piridinio y
15. que la solución resultante se emplee para hacer películas, hilados y otros cuerpos moldeados o extruídos. Asimismo, en la Patente Norteamericana de Rein nº 2.140.921 se propone que diversos compuestos de polivinilo incluyendo poliacrilonitrilo y copolímeros
20. de acrilonitrilo con otro compuesto vinílico se disuelvan en soluciones acuosas concentradas de sales inorgánicas (metálicas), v.g., cloruros, bromuros, ioduros, tiocianatos, percloratos y nitratos y que las soluciones resultantes se usen en la manufactura
25. de hilados, películas, etc. En las Patentes Norteamericanas nº 2.404.713 -728 se describen varias soluciones disolventes orgánicas de poliacrilonitrilo y copolímeros de por lo menos un 85% en peso de acrilonitrilo con otro monómero, como asimismo el uso
30. de dichas soluciones para la elaboración de hilados,

326083



5. películas, etc. En la mayoría de estas últimas patentes se mencionan las de Rein, así como las dificultades encontradas cuando se intentó producir filamentos útiles y otros artículos extruídos o moldeados partiendo de soluciones de poliacrilonitrilo del tipo propuesto por Rein.

10. El invento descrito y reivindicado en mi solicitud copendiente nº de Serie 772.200, presentada el 4 de septiembre de 1947, se basa en mi descubrimiento de que se pueden producir películas, filamentos, hilados y otros cuerpos, susceptibles de ser tejidos, partiendo de productos de polimerización de acrilonitrilo del tipo descrito de una forma general en el segundo párrafo de esta memoria y de una forma más específica en las patentes mencionadas anteriormente así como

15. más adelante, precipitando o coagulando el producto de la polimerización con su forma deseada aproximada de una solución del mismo coagulable en agua (v.g., soluciones salinas acuosas concentradas del tipo descrito

20. por Rein en su Patente Nº 2.140.921), efectuándose la precipitación poniendo en contacto la citada solución con un líquido frío coagulante que comprende agua, más particularmente un coagulante que se halle a una temperatura no superior a prácticamente $+ 10^{\circ} \text{C}$. Este coagulante no es disolvente del producto de la polimerización pero disolverá el disolvente en el que se disuelve el citado producto. Sorprendentemente, se descubrió

25. que manteniendo la temperatura del baño acuoso coagulante a una temperatura de $+ 10^{\circ} \text{C}$ o inferior, v. g. del

30. orden de -15°C . a $+ 10^{\circ} \text{C}$. y preferiblemente de -15°C .

326083



- a aproximadamente + 5° C, los geles precipitados son en general claros o sensiblemente claros, fuertes, dúctiles, y, en filamentos hilos u otras formas, pueden estirarse para orientar sus moléculas, aumentando así
5. su capacidad de adherencia, resistencia a la tracción, tenacidad, elasticidad y en cualquier caso, mejorando las propiedades del producto acabado. Por el contrario, si se emplean temperaturas bien por encima de + 10° C. v.g., temperaturas del orden de 20° C a 50° C o más elevadas, los geles precipitados en general son oscuros u opacos, débiles, quebradizos, tienen muy poco o nada de tenacidad, ductilidad y no son susceptibles de estiraje para orientar sus moléculas y por consiguiente mejorar las propiedades del material seco.
- 10.
15. El invento descrito y reivindicado en mi aplicación copendiente anteriormente mencionada nº de Serie 772.200 se basa en mi descubrimiento se pueden mejorar las propiedades de los geles precipitados dados forma, v.g., extruídos, en filamentos simples o
20. múltiples, que en conjunto pueden designarse como hilados o fibras y que se han formado en un coagulante líquido frío que comprende agua a baja temperatura del orden mencionado en el párrafo anterior, sometiendo el material precipitado a tensión en estado húmedo
25. esponjado, como por ejemplo por estiraje, en contacto con humedad o agua a una elevada temperatura, específicamente a una temperatura del orden de unos 70° C. a unos 110° C. Con ventaja es el agua de 70° C a 100° C. y, preferiblemente de 90° C a 100° C, el medio fluido
30. con el que se puede poner en contacto la fibra preci-

326083



- pitada o gelificada u otro producto durante la operación del estiraje, pero, si se desean emplear temperaturas superiores a los 100° C. v.g., 110° C., se puede emplear entonces una atmósfera de vapor saturado. Para obtener
5. unos resultados óptimos durante el estiraje es importante que haya presente humedad o agua. Estirando en húmedo de esta forma el producto precipitado, más particularmente a un grado de dos veces su longitud original (o sea un mínimo del 100%) y preferiblemente de
10. 2 a 20 o 30 veces su longitud original, las moléculas se orientan a lo largo del eje de la fibra y así se obtiene un producto con una resistencia aumentada a la tracción, fibrilación pronunciada, tenacidad, elasticidad y otras propiedades mejoradas.
15. El presente invento se refiere a ciertos perfeccionamientos nuevos y útiles en el procedimiento de la producción de hilados o fibras partiendo de polímeros y copolímeros de acrilonitrilo según se describe y reivindica en mi solicitud copendiente antes mencionada nº de Serie 772.200 y más en particular, de acuerdo
20. con una modalidad del invento, a un procedimiento perfeccionado por el que la fibra gelificada en agua o esponjada en agua y estirada del producto de la polimerización de acrilonitrilo puede secarse de una forma
25. continua o, preferiblemente, hilada, estirada y secada de una forma continua obteniéndose una fibra o hilo más rápidamente y con un mínimo de manejo para que el producto sea más uniforme y se halle menos expuesto al deterioro durante el proceso de elaboración que,
30. por ejemplo, una fibra o hilo hilado en paquete. De una

326083

28 APR



- forma específica, una modalidad del invento se refiere a un procedimiento nuevo y perfeccionado de producción de una fibra sintética partiendo de un producto soluble y termoplástico de polimerización de una masa polimerizable que comprende principalmente acrilonitrilo, cuyo procedimiento comprende las operaciones de extruir el citado producto de la polimerización en forma de fibra partiendo de una solución coagulable en agua de dicho producto e, inmediatamente después de la extrusión, poner en contacto la masa extruida con un coagulante líquido que comprende agua, hallándose dicho coagulante a una temperatura no superior a $+ 10^{\circ} \text{C}$, precipitándose así el citado producto de la solución en forma de un gel susceptible de ser estirado; estirar el citado gel en presencia de humedad y a una temperatura del orden de unos 70°C a unos 110°C ; aplicar un líquido, (líquido volátil), más en particular una dispersión acuosa que contiene un compuesto antiestático (v.g., guanilurea o una sal de guanidina de un éster de hidrocarburo mono-alifático o ácido sulfúrico, más en particular una sal en la que el grupo hidrocarburo alifático contenga de 12 a 18 átomos de carbono, inclusive) al gel estirado, o sea, a la fibra estirada en estado gelificado; y secar de una forma continua la fibra gelificada resultante mientras se mueve en un trayecto helicoidal, en particular haciendo que se mueva la fibra gelificada en un recorrido helicoidal en contacto con una superficie, preferiblemente lisa, giratoria (v.g., una superficie de acero inoxidable pulida), de la que al menos una parte se calienta a una temperatura su-
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

326083



- fucientemente alta para secar dicha fibra bien prácticamente hasta la total aridez o hasta un grado determinado de humedad. Es importante que la fibra gelificada se trate con un compuesto antiestático antes de su secado, puesto que, de otro modo, la acumulación de electricidad estática en las fibras secas produce o tiende a producir un abalonado en el filamento y hace extremadamente difícil, si no imposible, el secar las fibras gelificadas húmedas de una forma continua con un grado de éxito que reuniera las exigencias de una operación a escala comercial.

- Otra modalidad del presente invento consiste en la operación de estirar la fibra gelificada del producto de polimerización del acrilonitrilo en presencia de humedad, a una temperatura del orden de 70° C. a unos 100° C. y, también mientras se halla en una línea tangente a dos superficies circulares giratorias, entre las cuales no existe otro punto de contacto sólido de fricción, siendo mayor la velocidad periférica de una de las citadas superficies giratorias que la velocidad de la otra para mantener así la fibra gelificada bajotensión. Entre las ventajas de esta operación particular en la producción de fibras sintéticas partiendo de una solución coagulable en agua de un producto de polimerización del acrilonitrilo pueden mencionarse las siguientes:

- El hilo, durante la operación de estiraje, puede verse sujeto a deterioro mecánico, v.g., rotura de filamento, abrasión, etc., cuando se pone en contacto de fricción con dispositivos tales como ganchos, ro

326083



5. dillos o poleas, que se usan normalmente para sumergir el hilo en el baño. Según el presente invento, dichos defectos se eliminan empleando aparatos de un diseño tal que no existe contacto de fricción en el hilo durante la crítica operación de estiraje por lo que la fibra gelificada se orienta a lo largo del eje de la fibra.

10. Otra característica de novedad del presente invento comprende la operación de aplicar en la fibra gelificada (o sea, después de la coagulación de la solución que contiene el acrilonitrilo polimérico en un baño de un líquido coagulante frío que comprende agua) un compuesto de tratamiento líquido frío que comprende agua mientras que la fibra gelificada se mueve en un recorrido helicoidal. Este compuesto de tratamiento líquido deberá hallarse igualmente a una temperatura que no exceda de + 10° C., por ejemplo a una temperatura del orden de -15° C. a + 10° C. y, preferiblemente a una temperatura del orden de aproximadamente 0° C. a

20. aproximadamente + 5° C. Este compuesto de tratamiento líquido frío, que preferiblemente está compuesto de agua a baja temperatura según se ha indicado anteriormente, se aplica convenientemente en la fibra gelificada mientras ésta se mueve en un recorrido helicoidal

25. en contacto con una superficie giratoria suave y lisa que, igualmente, se halla a una temperatura no superior a + 10° C. . La superficie giratoria puede tener la forma de un par de rodillos cilíndricos sobre los que avanzan las espiras de la fibra gelificada desde

30. el extremo de entrada hasta el de salida. Estos rodi-

326083

28



- llos pueden estar convenientemente inclinados en un ángulo apropiado, por ejemplo, a un ángulo de aproximadamente 2° a unos 10°, v. g., unos 5° y aplicarse el agente de tratamiento en el extremo de salida de uno o
5. ambos rodillos por lo que la fibra se trata simultáneamente o se lava con el agente con el compuesto de tratamiento o lavado. Por la aplicación de, por ejemplo, agua fría a las espiras en avance de la fibra gelificada, cualquier residuo de impurezas solubles en agua
10. que pudieran hallarse presentes en la fibra o en sus superficies exteriores, como, por ejemplo, los rastros de sales, cuyas soluciones pueden haberse utilizado en la disolución del producto de polimerización del acrilonitrilo, se quitarán de la fibra gelificada antes
15. de la operación de estiraje. La eliminación de rastros de dichas impurezas solubles en agua supone la ventaja de que permite un estiramiento óptimo de la fibra gelificada con la correspondiente mejora en el producto final.
20. La etapa final del proceso de elaboración comprende el secado de la fibra estirada. Esta operación puede realizarse por procedimientos tradicionales como por ejemplo a temperatura ambiente sobre una bobina u otro dispositivo en el que se pudiera haber recogido la fibra estirada; o bien dicho secado puede efectuarse de una forma continua mediante el uso de rodillos calientes convergentes como los descritos en mi
25. solicitud antes mencionada n° 68.370, actualmente abandonada y en mi solicitud copendiente n° de Serie
30. 146.880, presentada el 28 de febrero de 1950, en cali-

326083



dad de división de dicha solicitud N^o 68.370. Según se expone en dichas solicitudes, dicha operación continua de secado comprende el secado ininterrumpido de la fibra gelificada estirada, a la que se ha aplicado previamente un compuesto que contiene un agente antiestático, haciendo que la fibra se mueva en un paso helicoidal, más en particular cuando se halla en contacto con una superficie de la que al menos una parte se calienta a una temperatura suficientemente alta para secar la fibra.

Las características de novedad de mi invento se exponen en las reivindicaciones adjuntas. El invento en sí comprenderá con mayor facilidad por la descripción siguiente más detallada referenciada por el plano adjunto en el que la Figura 1 es una vista de costado semiesquemática, parcialmente en sección, de una forma de aparato que puede usarse para llevar el invento a la práctica y que le sirve de ilustración; la Figura 2 es una vista en sección transversal tomada de la línea 2-2 de la Figura 1; la Figura 3 es también una vista de costado semiesquemática, parcialmente en sección de otra forma preferida de aparato que se puede emplear para realizar el invento; y las Figuras 4, 5 y 6 representan esquemáticamente otras formas de aparatos que se pueden emplear para el estiraje de la fibra gelificada mientras se halla en una línea tangente a dos superficies giratorias circulares y entre las cuales no existe otro punto de contacto sólido de fricción.

Para llevar el invento a la práctica, prime-

326083



- ro se prepara primero un polímero o copolímero de acrilonitrilo de acuerdo con los procedimientos actualmente bien conocidos de los expertos en la materia. En la preparación de copolímeros se emplea una mezcla de monómeros que comprenden principalmente, o sea una proporción preponderante en peso, de acrilonitrilo y preferiblemente el acrilonitrilo constituye por lo menos un 50% en peso de la mezcla de monómeros. Si en la mezcla de monómeros hubiera presente menos del 50% en peso de acrilonitrilo, no se obtendrían todas las ventajas del invento al elaborar el copolímero resultante de acuerdo con el invento. La mezcla monomérica deberá contener por consiguiente más del 50% en peso de acrilonitrilo, v.g., del 55 al 99,5% en peso de acrilonitrilo. Se pueden citar como ejemplos ilustrativos de monómeros que pueden copolimerizarse con acrilonitrilo en proporciones dentro de los límites mencionados para formar un copolímero, más particularmente un copolímero termoplástico, los compuestos que contienen un grupo simple de $\text{CH}_2=\text{C}<$, como por ejemplo los ésteres vinílicos especialmente los ésteres vinílicos de ácido monocarboxílico alifático no saturado, v.g., acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, etc., ácidos acrílicos y alcacrílicos (v.g., metacrílico, etacrílico, etc.) y los ésteres y amidas de dichas ácidos (v.g., acrilatos y metacrilatos metílicos, etílicos, propílicos, butílicos, et., acrilamida, metacrilamida, N-metil, -etil, -propil, -butil, etc. acrilamidas y metacrilamidas, et.) metacrilonitrilo, etacrilonitrilo y otros acrilonitrilos sustituidos con
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

326083



- hidrocarburo y numerosos otros compuestos vinílicos, acrílicos y otros que sean copolimerizables con acrilonitrilo para producir copolímeros termoplásticos. También pueden polimerizarse los ésteres alquílicos de
5. alfa, beta-insaturados ácidos policarboxílicos con acrilonitrilo para formar copolímeros útiles para la práctica de este invento, v.g., los ésteres dimetílicos, etílicos, propílicos, butílicos, etc., de ácidos maléico, fumárico, citracónico, etc.
10. Un procedimiento apropiado para la polimerización de acrilonitrilo monomérico o mezcla de monómeros es en una emulsión acuosa empleando un catalizador de polimerización apropiado, v.g., persulfato de amonio. No obstante, se pueden emplear también otros procedimientos de polimerización, v. g., procedimientos
15. como los descritos en la Patente Norteamericana de Bauer y otro N° 2.160.054. El acrilonitrilo polimérico o copolimérico puede ser de cualquier peso molecular apropiado pero, normalmente, será del orden de 15.000 a
20. 300.000 o superior, calculado según medidas de viscosidad empleando la ecuación de Staudinger (referencia: Patente Norteamericana N° 2.404.713).
- El acrilonitrilo polimérico o copolimérico se disuelve entonces en un disolvente del que se precipita el polímero o copolímero o se coagula cuando la solución se pone en contacto (v.g., inmediatamente después de la extrusión) con un líquido coagulante compuesto de agua, más particularmente agua a una temperatura no superior a + 10° C, preferiblemente a una temperatura
25. de 5° C o inferior, v. g., de -10° C. a + 5° C.
- 30.

326083



- Son ejemplos de dichos disolventes las soluciones acuosas concentradas de sales inorgánicas solubles en agua, particularmente aquellas sales que produzcan iones altamente hidratados en solución acuosa, v. gr., los cloruros, bromuros, ioduros, tiocianatos, percloratos y nitratos, cuyas sales se detallan en la anteriormente mencionada patente de Reich Nº 2.140.921 y las soluciones acuosas concentradas de dichas sales que son los disolventes preferidos para el producto de polimerización del acrilonitrilo, en particular aquel producto que contiene en sus moléculas un término medio de por lo menos un 85% en peso de acrilonitrilo combinado, para llevar a la práctica este invento. En algunos casos se pueden usar soluciones acuosas saturadas o casi saturadas. Son ejemplos más específicos de dichas sales inorgánicas solubles en agua el cloruro de cinc, cloruro de calcio, bromuro de litio, bromuro de cadmio, ioduro de cadmio, tiocianato de sodio, tiocianato de cinc, perclorato de aluminio, perclorato de calcio, nitrato de cinc, etc. Otros ejemplos de disolventes apropiados son las soluciones acuosas concentradas de tiocianato de guanidina los tiocianatos de guanidina mono-(alquil bajo)-sustituídos y los tiocianatos simétricos y asimétricos de guanidina di-(alquil bajo)-sustituídos. Estas soluciones que contienen acrilonitrilo disuelto polimérico o copolimérico se describen con mayor detalle y se reivindican de una forma específica en mi solicitud copendiente de nº de serie 772.201, presentada el 4 de septiembre de 1947, actualmente Patente Nº 2.533.224, emitida el 12 de diciembre de 1950.
5. Son ejemplos de dichos disolventes las soluciones acuosas concentradas de dichas sales que son los disolventes preferidos para el producto de polimerización del acrilonitrilo, en particular aquel producto que contiene en sus moléculas un término medio de por lo menos un 85% en peso de acrilonitrilo combinado, para llevar a la práctica este invento. En algunos casos se pueden usar soluciones acuosas saturadas o casi saturadas. Son ejemplos más específicos de dichas sales inorgánicas solubles en agua el cloruro de cinc, cloruro de calcio, bromuro de litio, bromuro de cadmio, ioduro de cadmio, tiocianato de sodio, tiocianato de cinc, perclorato de aluminio, perclorato de calcio, nitrato de cinc, etc. Otros ejemplos de disolventes apropiados son las soluciones acuosas concentradas de tiocianato de guanidina los tiocianatos de guanidina mono-(alquil bajo)-sustituídos y los tiocianatos simétricos y asimétricos de guanidina di-(alquil bajo)-sustituídos. Estas soluciones que contienen acrilonitrilo disuelto polimérico o copolimérico se describen con mayor detalle y se reivindican de una forma específica en mi solicitud copendiente de nº de serie 772.201, presentada el 4 de septiembre de 1947, actualmente Patente Nº 2.533.224, emitida el 12 de diciembre de 1950.
10. Son ejemplos de dichos disolventes las soluciones acuosas concentradas de dichas sales que son los disolventes preferidos para el producto de polimerización del acrilonitrilo, en particular aquel producto que contiene en sus moléculas un término medio de por lo menos un 85% en peso de acrilonitrilo combinado, para llevar a la práctica este invento. En algunos casos se pueden usar soluciones acuosas saturadas o casi saturadas. Son ejemplos más específicos de dichas sales inorgánicas solubles en agua el cloruro de cinc, cloruro de calcio, bromuro de litio, bromuro de cadmio, ioduro de cadmio, tiocianato de sodio, tiocianato de cinc, perclorato de aluminio, perclorato de calcio, nitrato de cinc, etc. Otros ejemplos de disolventes apropiados son las soluciones acuosas concentradas de tiocianato de guanidina los tiocianatos de guanidina mono-(alquil bajo)-sustituídos y los tiocianatos simétricos y asimétricos de guanidina di-(alquil bajo)-sustituídos. Estas soluciones que contienen acrilonitrilo disuelto polimérico o copolimérico se describen con mayor detalle y se reivindican de una forma específica en mi solicitud copendiente de nº de serie 772.201, presentada el 4 de septiembre de 1947, actualmente Patente Nº 2.533.224, emitida el 12 de diciembre de 1950.
15. Son ejemplos de dichos disolventes las soluciones acuosas concentradas de dichas sales que son los disolventes preferidos para el producto de polimerización del acrilonitrilo, en particular aquel producto que contiene en sus moléculas un término medio de por lo menos un 85% en peso de acrilonitrilo combinado, para llevar a la práctica este invento. En algunos casos se pueden usar soluciones acuosas saturadas o casi saturadas. Son ejemplos más específicos de dichas sales inorgánicas solubles en agua el cloruro de cinc, cloruro de calcio, bromuro de litio, bromuro de cadmio, ioduro de cadmio, tiocianato de sodio, tiocianato de cinc, perclorato de aluminio, perclorato de calcio, nitrato de cinc, etc. Otros ejemplos de disolventes apropiados son las soluciones acuosas concentradas de tiocianato de guanidina los tiocianatos de guanidina mono-(alquil bajo)-sustituídos y los tiocianatos simétricos y asimétricos de guanidina di-(alquil bajo)-sustituídos. Estas soluciones que contienen acrilonitrilo disuelto polimérico o copolimérico se describen con mayor detalle y se reivindican de una forma específica en mi solicitud copendiente de nº de serie 772.201, presentada el 4 de septiembre de 1947, actualmente Patente Nº 2.533.224, emitida el 12 de diciembre de 1950.
20. Son ejemplos de dichos disolventes las soluciones acuosas concentradas de dichas sales que son los disolventes preferidos para el producto de polimerización del acrilonitrilo, en particular aquel producto que contiene en sus moléculas un término medio de por lo menos un 85% en peso de acrilonitrilo combinado, para llevar a la práctica este invento. En algunos casos se pueden usar soluciones acuosas saturadas o casi saturadas. Son ejemplos más específicos de dichas sales inorgánicas solubles en agua el cloruro de cinc, cloruro de calcio, bromuro de litio, bromuro de cadmio, ioduro de cadmio, tiocianato de sodio, tiocianato de cinc, perclorato de aluminio, perclorato de calcio, nitrato de cinc, etc. Otros ejemplos de disolventes apropiados son las soluciones acuosas concentradas de tiocianato de guanidina los tiocianatos de guanidina mono-(alquil bajo)-sustituídos y los tiocianatos simétricos y asimétricos de guanidina di-(alquil bajo)-sustituídos. Estas soluciones que contienen acrilonitrilo disuelto polimérico o copolimérico se describen con mayor detalle y se reivindican de una forma específica en mi solicitud copendiente de nº de serie 772.201, presentada el 4 de septiembre de 1947, actualmente Patente Nº 2.533.224, emitida el 12 de diciembre de 1950.
25. Son ejemplos de dichos disolventes las soluciones acuosas concentradas de dichas sales que son los disolventes preferidos para el producto de polimerización del acrilonitrilo, en particular aquel producto que contiene en sus moléculas un término medio de por lo menos un 85% en peso de acrilonitrilo combinado, para llevar a la práctica este invento. En algunos casos se pueden usar soluciones acuosas saturadas o casi saturadas. Son ejemplos más específicos de dichas sales inorgánicas solubles en agua el cloruro de cinc, cloruro de calcio, bromuro de litio, bromuro de cadmio, ioduro de cadmio, tiocianato de sodio, tiocianato de cinc, perclorato de aluminio, perclorato de calcio, nitrato de cinc, etc. Otros ejemplos de disolventes apropiados son las soluciones acuosas concentradas de tiocianato de guanidina los tiocianatos de guanidina mono-(alquil bajo)-sustituídos y los tiocianatos simétricos y asimétricos de guanidina di-(alquil bajo)-sustituídos. Estas soluciones que contienen acrilonitrilo disuelto polimérico o copolimérico se describen con mayor detalle y se reivindican de una forma específica en mi solicitud copendiente de nº de serie 772.201, presentada el 4 de septiembre de 1947, actualmente Patente Nº 2.533.224, emitida el 12 de diciembre de 1950.
30. Al llevar a la práctica el presente invento es

326083

28 ABR



- importante que el baño en el que la solución del acrilonitrilo polimérico o copolimérico se coagula, se halle a una temperatura no sensiblemente superior a $+ 10^{\circ} \text{C}$ y, preferiblemente, a $+ 5^{\circ} \text{C}$ o aún menor, v. g., -10°C o $+ 1^{\circ} \text{C}$ o $+ 2^{\circ} \text{C}$. Las temperaturas por debajo de -15°C , v.g., $- 20^{\circ} \text{C}$ o aún menores pueden emplearse, si se desea, pero esas temperaturas son más difíciles y costosas de mantener y no parece que se consigan ventajas particulares con su empleo. Mediante el uso de un baño coagulante acuoso a baja temperatura según se ha indicado,
5. el material precipitado, coagulado y dado forma, particularmente de fibra extruída gelificada o esponjada en agua o hilo, resulta transparente o sensiblemente transparente, coherente, tiene una elasticidad considerable y una gran tenacidad y es susceptible de ser orientada, v.g., por estiramiento. Por el contrario, cuando el baño coagulante acuoso se halla a una temperatura sensiblemente por encima de $+ 10^{\circ} \text{C}$ v.g., 20°C . o 25°C o más elevada, la fibra resultante o hilo resulta con frecuencia opaco o descolorido, muy poroso y tiene muy poca resistencia mecánica o carece de dicha resistencia. Además o bien no es susceptible de estiramiento o tiene un grado muy bajo de capacidad para el estiramiento, produciendo al secarse una fibra o hilo quebradizo que no se puede utilizar en trabajos textiles. Además, cuando se producen multi filamentos con la ayuda de un baño coagulante a baja temperatura como se ha descrito, los filamentos individuales gelificados o esponjados en agua no tienen la tendencia de adherirse entre sí. Esto resultó completamente sorprendentemente inesperado, como asimismo el hecho los produc-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

326083



- tos esponjados o gelificados podrían dejarse casi completamente libres de sales sin dificultad alguna, aún en un baño coagulante especialmente en vista del hecho de que estos descubrimientos son directamente contrarios a
5. las enseñanzas de las técnicas anteriores. Por ejemplo, en la patente N^o. 2. 404.716 y en otras muchas patentes se afirma que ha sido prácticamente imposible usar las soluciones propuestas en la Patente Rein N^o 2.140.921 en la producción de hilaturas y películas y que su ex-
 10. trusión en baños coagulantes, incluyendo aquellos no solventes para el poliacrilonitrilo, como es el agua, soluciones ácidas diluídas, soluciones salinas diluídas, etc, da por resultado la formación de artículos extruídos o moldeados que contienen grandes cantidades de componente
 15. de sales inorgánicas del disolvente. Las técnicas anteriores enseñaban también que estas sales se distribuían por toda la estructura, que las fibras poseían propiedades físicas deficientes y que la extracción o eliminación de dichas sales, cuando era posible, daba por resultado la
 20. formación de una estructura prosa , esponjada, débiles e indeseables muy quebradizas y completamente inapropiadas para ser usadas como hilados o películas. Las técnicas anteriores enseñaban también que cuando se intentaba formar un hilado multifilamentario extruyendo un sulfocia-
 25. nuro sódico acuoso (tiocianato sódico) en composición con poliacrilonitrilo en un baño de ácido diluído, los filamentos individuales obtenidos se pegan entre sí formando una estructura prácticamente monofilamentaria que resulta extremadamente quebradiza y no puede trabajarse sin
 30. peligro de rotura. Por el contrario, las fibras sintéti-

326083



cas obtenidas por el presente invento, se filan sensiblemente libres de sales, son tenaces y dúctiles aún cuando se coagulen primeramente en el baño de hilatura o precipitación y los filamentos individuales no tienen tendencia alguna a adherirse entre sí cuando se extruyen por una hilera sobre el baño acuoso frío.

5. Para llevar el invento a la práctica, las fibras filadas se tratan después de salir del baño coagulante al objeto de orientar sus moléculas y aumentar así su resistencia a la tracción y en cualquier caso mejorar las propiedades del material hilado. Según el presente invento, la orientación se realiza estirando la fibra, mientras que aún se halla en estado gelificado o esponjado en agua, en presencia de humedad, a una temperatura del orden de 70° C a 100° C aproximadamente, más particularmente a una temperatura de aproximadamente 90° C a aproximadamente 100° C y mientras se halla en una línea tangente a dos superficies circulares giratorias y entre las cuales no existe otro punto de contacto sólido de fricción. Este estiramiento puede efectuarse, por ejemplo, según se ilustra en la Figura 1 del plano adjunto a mis solicitudes copendientes Nos. de serie 68.370, actualmente abandonada, y 146.880 y también según se ilustra en las diversas figuras del plano adjunto a la presente solicitud N° 2.558.734.

10. Con relación a los planos adjuntos y en particular a la Figura 1 de los mismos, una solución de acrilonitrilo polimérico o copolimérico, que se ha filtrado (si fuera necesario) y desaireado, se suministra por una tabuladura a una bomba contadora 10, que fuerza a la so-

326083



- lución por el conducto 12 y después por el filtro de bu-
jía 14 a la cabeza o acoplamiento de la hilera colocado
en sentido vertical 16. Este acoplamiento de la hilera se
diseña preferiblemente de forma que se pueda calentar la
solución, v. g., mediante elementos eléctricos, agua ca-
liente, vapor u otros medios, antes de la extrusión por
la hilera 18. En la Figura 2 se representa un diseño apro-
piado de un acoplamiento o cabeza de hilera, calentada me-
diante dispositivo eléctrico, del plano adjunto a mi
solicitud copendiente antes mencionada n° de serie 772.200
El dispositivo ilustrado en dicha figura comprende un man-
guito de unión en el que hay acoplado en forma anular un
casquillo calentado eléctricamente provisto de cables
conductores, Este casquillo puede ajustarse apropiadamen-
te en el manguito macho mediante un tapos estanco al flui-
do. El casquillo calentado eléctricamente está colocado
de forma que sobresalga del extremo inferior del manguito
macho de unión y penetre en la taza de la hilera que se
une al manguito mediante una rosca hembra. Con este apar-
to, la solución puede cargarse por el conducto que llega
hasta la cabeza de unión de la hilera, pasa anularmente
entre la pared exterior del casquillo y la pared interior
del manguito y de allí a la hilera 18. Como el citado cas-
quillo eléctrico penetra en la taza de la hilera, la solu-
ción se mantiene a elevada temperatura antes de su ex-
trusión. La temperatura de la solución puede hacerse va-
riar según convenga o lo exijan las circunstancias, pero
normalmente será del orden de unos 60° C a unos 100° C.
Calentando la solución inmediatamente antes de la extrusión
su viscosidad se reduce materialmente y se lleva a cabo

326083



5. una sensible reducción en la presión de trabajo. Además, aumentando la fluidez de la solución en el punto de extrusión, los filamentos gelificados o esponjados en agua pueden salir de la hilera a una velocidad mayor, aumentando por consiguiente la cantidad de fibra o hilado que se puede producir con una unidad particular.

10. En lugar de utilizar un casquillo calentado eléctricamente como se ha descrito en pocas palabras, la solución que penetra en la cabeza de unión de la hilera 16 puede precalentarse mediante un tubo interior caldeado con vapor alrededor del cual fluye la solución en forma anular, reduciéndose así la viscosidad de la solución de hilatura en el punto de extrusión. Dicho tubo interior calentado por vapor se emplea para precalentar la solución
15. de hilatura que penetra en la cabeza de la hilera formando una parte del aparato ilustrado a título de ejemplo en la Figura 1.

20. La cabeza de la hilera 16 puede fijarse mediante cualquier dispositivo apropiado como, por ejemplo, acoplándola en el extremo de salida del filtro 14, por encima del baño frío acuoso coagulante o de precipitación 20 en el recipiente 22 a cualquier ángulo conveniente. Por ejemplo, la hilera puede colocarse a menos de 90° C con respecto a la superficie del baño coagulante 20 según se ilustra en la Figura 3 de los planos adjuntos a este memoria
25. o a un ángulo de aproximadamente 90° C a la superficie del citado baño según se ilustra en la Figura 1 del plano mencionado. Es preferible colocar la cabeza de la hilera de forma que tan solo la cara de la hilera toque el baño
30. coagulante.

326033



- A medida que la solución pasa a presión por las aberturas u orificios de la hilera, se coagula o precipita en forma de filamentos gelificados sólidos o esponjados en agua o fibra 24 al penetrar en el baño coagulante 20, que
5. se mantiene a una temperatura que no exceda sensiblemente de $+ 10^{\circ}$ C. mediante cualquier dispositivo o medio apropiado. Por ejemplo, el agua puede refrigerarse o enfriarse a la temperatura baja deseada y hacerse circular por el depósito 22. Dicha agua refrigerada puede introducirse en
10. el depósito 22 por la tubería de abastecimiento 26 abriendo la válvula 28. La válvula 30 se cierra cuando se carga un coagulante líquido refrigerado compuesto de agua en el depósito 22 con el fin de llenarlo. El rebose de coagulante líquido frío del depósito 22 fluye de la parte superior del mismo por el conducto 32 y, si se desea, puede hacerse volver al depósito por el conducto 34 abriendo
15. la válvula 30 o bien, puede devolverse al sistema de refrigeración para su enfriamiento y recirculación por el depósito 22 o bien, puede dirigirse a un sistema evaporador para su concentración y nuevo uso como disolvente para disolver el producto de la polimerización de acrilonitrilo.
- 20.

- De una forma alternativa y según se ilustra en la Figura 1 del plano adjunto a mi solicitud anteriormente mencionada n^o de serie 772.200, se pueden emplear serpentines refrigeradores a través de los que circula un refrigerante líquido. v. g., una solución de salmuera refrigerada, para mantener el baño 20 a la temperatura baja deseada. Naturalmente, deberá entenderse que se pueden
- 25.
30. usar otros medios diversos para mantener el baño 20 a

326083

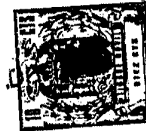


una temperatura de + 10° C o inferior. Por ejemplo, en lugar de emplear el dispositivo mencionado, se puede simplemente añadir hielo al baño o una mezcla de hielo y cloruro de sodio u otra sal o bien hielo y alcohol metílico e etílico u otros productos que hagan descender la temperatura o mezclas de los mismos al objeto de mantener el baño de líquido coagulante compuesto principalmente de agua a la temperatura deseada.

La fibra coagulada en estado de gel pasa a través del baño 20, que, de preferencia, es del tipo de circulación por la acción de cualquier dispositivo apropiado. En la modalidad del invento ilustrada en la Figura 1, la fibra gelificada o esponjada en agua 24 se dirige en sentido descendente hacia un rodillo sumergido 36 de mando desmodrómico, del que sale a la superficie. Este rodillo puede ir convenientemente montado en un soporte desmontable 38 para mayor facilidad del cambio de rodillos.

Al salir a la superficie del baño 20 la fibra 24 pasa sobre un rodillo de guía 40 del que pasa a un par de tambores huecos o rodillos convergentes 42. Estos rodillos son accionados directamente por un mecanismo motor apropiado 44 y se hallan debidamente separados entre sí, v.g., 152 mm o 203 mm o más. Se hallan suspendidos en el mismo plano vertical y giran a la misma velocidad periférica. Los rodillos se hallan ligeramente inclinados (v.g., en convergencia) entre sí en el extremo de salida o descarga, para así hacer avanzar al hilo. El grado de convergencia puede variar según se desee o lo exijan las condiciones al objeto de que el hilo avance por dichos rodillos en un determinado número de espiras. Bien uno o

326083



- ambos rodillos pueden converger ligeramente con respecto al otro, representándose el grado de convergencia de una forma exagerada en las Figuras 1 y 3. Con rodillos de 101 mm de diámetro y 254 mm de largo, se obtienen normalmente resultados satisfactorios con el rodillo inferior convergente con respecto al rodillo superior, en el extremo de descarga, en un ángulo de aproximadamente $0,6^{\circ}$. El diámetro y longitud de los rodillos puede variar según se desee o las condiciones pudieran exigir, pero normalmente tienen unas medidas tales que, durante su funcionamiento, la longitud del hilo lavado con el agente de tratamiento líquido frío que contiene principalmente agua mientras dicho hilo se mueve de una forma continua en un recorrido helicoidal sea de aproximadamente 4,57 metros a 36,57 metros.
- 5.
- 10.
- 15.

- Si se desea, ambos rodillos pueden estar ligeramente inclinados con respecto a la horizontal, v.g., a un ángulo de aproximadamente 2° a 10° , preferiblemente a un ángulo de 5° . Inclinando los rodillos en un ángulo sensible con respecto a la horizontal, el hilo que avanza a lo largo de los rodillos desde el extremo de entrada al de salida se encuentra con un chorro de agente líquido frío compuesto principalmente de agua, v. g., solamente agua, a una temperatura no superior a $+ 10^{\circ}$ C. y, preferiblemente, a una temperatura del orden de aproximadamente 0° C. a $+ 5^{\circ}$ C. Este agente de tratamiento líquido frío se aplica sobre las espiras en avance de hilo o fibra desde la tobera de chorro 46.
- 20.
- 25.

- Para evitar que el agua de hielo u otro líquido refrigerado compuesto principalmente de agua se caliente
- 30.

326083



- excesivamente mientras corre por las superficies de los rodillos, se puede introducir un refrigerante líquido en uno o ambos cilindros o rodillos huecos 42, para mantener la superficie exterior del rodillo que se halla en
5. contacto con el hilo a una temperatura no superior a $+ 10^{\circ}$ C, mejor aún del orden de -15° C a 0° ó $+ 5^{\circ}$ C. Este refrigerante puede ser, por ejemplo, salmuera helada, que se hace circular por uno o ambos rodillos a través de la
10. unión giratoria 48, penetrando la salmuera en el rodillo por el conducto 50 y descargándose por el conducto 52. En la modalidad del invento ilustrada en la Figura 1 se ilustra solamente el rodillo superior provisto de un dispositivo para introducir una salmuera helada con el fin de mantener la temperatura del rodillo en el punto bajo deseado. El agua de lavado o cualquier otro agente líquido de
15. tratamiento que comprende agua principalmente aplicado en las espiras en avance de la fibra sale de esta manera de los rodillos cayendo en la bandeja colectora 54 que se halla situada inmediatamente debajo de los rodillos, de
20. la que fluye en una tubería de retorno 56, pasando de nuevo al baño coagulante 20 (después de haber sido refrigerado si fuera necesario) o bien a una sistema apropiado de recuperación.

- Según se ha mencionado anteriormente, la aplicación de agua fría en las espiras en avance de la fibra
25. gelificada facilita la eliminación de rastros de cualquier impureza soluble en agua que pudiera hallarse presente en la estructura gelificada o en la superficie exterior de la fibra. Empleando rodillos de tratamiento como
30. los ilustrados en la Figura d y aplicando agua fría u otro

326083



líquido frío de tratamiento que comprenda agua sobre las espiras en avance de la fibra, cualquier rastro de sal que pudiera haber presente se elimina de la fibra antes de la operación de estiraje. Esto supone una gran ventaja por-

5. que permite un estiramiento óptimo de la fibra gelificada con una mejora resultante marcada en las propiedades del producto gelificado.

No obstante, en algunos casos, puede no resultar necesario o conveniente usar rodillos de tratamiento como

10. los ilustrados en la Figura 1. En esas circunstancias, se puede conducir la fibra por el baño 20 simplemente con la ayuda de un rodillo de guía o polea para facilitar el paso de la fibra por el baño coagulante según se ilustra en la Figura 1 del plano adjunto a mi solicitud copendiente

15. te mencionada anteriormente N° de serie 772.200. O bien, se puede conducir la fibra gelificada por el baño 20 con la ayuda de una polea de guía sumergida, movida a motor, y un rodillo de ranuras múltiples como el ilustrado en las Figuras 1, 8 y 9 de mis solicitudes copendientes N° de se-

20. rie 68.370, actualmente abandonada, y N° de serie 146.880. Esta última disposición permite un largo recorrido de baño por las múltiples espiras formadas de fibra sintética sin que ésta sufra una gran tensión, como pudiera ocurrir cuando se usa solamente un par de rodillos de ranuras múltiples

25. para conducir la fibra por el baño. En tales casos, la fibra gelificada se estira en la forma descrita anteriormente de una forma breve y con más detalle más adelante.

Refiriéndonos de nuevo a la Figura 1 la fibra o hilo gelificados 58 se dirige del extremo de descarga

30. de los rodillos convergentes 42 a una polea de guía 60

326083

28 100 1930



que tiene la misma velocidad de superficie que los rodillos convergentes. La fibra pasa entonces por el medio acuoso líquido caliente 62 contenido en la cubeta de estiraje 64 de la que pasa sobre la polea 66 y el rodillo auxiliar 68, alrededor de cada uno de los cuales la fibra da una o más vueltas (v.g., 2 ó 3). Si se desea, la velocidad periférica de la polea 60 puede ser ligeramente mayor que la de los rodillos convergentes 42.

5.

La polea 66 se hace girar a una velocidad periférica mayor que la de la polea 60; en otras palabras, la velocidad de superficie de la polea 66 es tal que la proporción de velocidades de las poleas 66 y 60 es proporcional al estiramiento que se desea aplicar a la fibra cuando pasa por el medio líquido acuoso caliente 62. Después de salir de la polea 66 la fibra gelificada orientada o estirada 70 pasa sobre el rodillo de guía o polea 72 y después se recoge en una bobina o carrete colector 74 con la ayuda de la guía transversal 76. Se puede aplicar una pequeña cantidad de agua u otro medio líquido adaptado para mantener la fibra estirada en estado de gel puede aplicarse mediante cualquier medio apropiado a la fibra según se recoge en la bobina 74. Por ejemplo, la bobina giratoria puede rociarse de una forma continua con agua según se recoge la fibra en la misma. En lugar de bobinarse sobre un carrete o bobina se puede recoger la fibra estirada, por ejemplo, en una turbina centrífuga en la que se puede retorcer la fibra húmeda. La cantidad de estiramiento que se aplica a la fibra gelificada o esponjada en agua puede variar dentro de márgenes muy amplios, pero en todos los casos deberá ser suficiente para producir al menos una orientación apre-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

326083



5. ciable de las moléculas y una mejora de las propiedades de la fibra sometida al tratamiento. La cantidad de tensión a la que se somete la fibra es obvio que no deberá ser tan grande que produzca la rotura de la fibra. Dependiendo por ejemplo del tipo de material que se estira o alarga y de las propiedades particulares deseadas en el producto acabado, la cantidad de estiramiento puede variar, por ejemplo, del 100%, preferiblemente del 200 ó 300%, hasta el 2.000% o más del tamaño original de la fibra.

10.

La cubeta de estiraje 64 ilustra una forma apropiada de aparato que puede usarse en la operación de estiraje. En la Figura 2 se ilustra una vista de corte transversal tomada de la línea 2-2 de la cubeta ilustrada en la Figura 1. En las Figuras 5 y 7, respectivamente, del plano adjunto a las solicitudes nº de serie 68.370, actualmente abandonada, y 146.800, se representa una vista en perspectiva y otra vista en sección de esta cubeta.

15.

La cubeta 64 se halla colocada entre las poleas 60 y 66 para que la fibra, que se halla tangente a las partes superiores de dichas poleas, se halle ligeramente por encima (v.g., aproximadamente 3,18mm) del fondo de la parte con forma de V 78 según pasa a través del medio líquido acuoso caliente contenido en la cubeta 64. La fibra 58 penetra en la cubeta de estiraje 64 ligeramente por encima de la parte del fondo de la U de una ranura en U situada en la pared extrema 79 de la cubeta. El medio líquido acuoso caliente en el que se estira la fibra se hace circular, preferiblemente, a través de la cubeta 64 entrando por el conducto 80 y saliendo por los conduc-

20.

25.

30.

326083



tos 82 y 84.

- Según se ilustra en la Figura 2, la parte de la cubeta con forma de V 78 se halla provista de una serie de aberturas 86 en el fondo de la cubeta y en cada uno de los
5. lados que forman la V. El medio líquido acuoso caliente 62 penetra en la cubeta de estiraje 64 por el conducto 80 pasa a presión por las aberturas 86, medio agitando por consiguiente el líquido acuoso caliente en dicha cubeta. El medio líquido 62 fluye a lo largo de la parte de la cubeta con forma de V 78 pasando a los depósitos colectores
10. 88 y 90 situados en cada extremo de dicha cubeta de estiraje 64, desde cuyos recipientes pasa entonces por los conductos 82 y 84 al depósito de abastecimiento (no representado).
15. El medio líquido acuoso caliente 62 que circula por la cubeta 64 puede calentarse entonces mediante cualquier medio apropiado (no ilustrado) a la temperatura deseada. Por ejemplo, el agua u otro medio líquido acuoso empleado puede calentarse eléctricamente o mediante gas,
20. vapor u otros medios en una unidad calentadora apropiada que tenga un depósito de abastecimiento y conductos de unión de entrada y salida en la cubeta de estiraje 64 para la circulación del medio líquido acuoso caliente entre el depósito de abastecimiento y la cubeta de estiraje. Para conservar el calor y para mejor mantener la temperatura del líquido acuoso en la cubeta de estiraje, será conveniente normalmente aislar la cubeta con cualquier aislamiento adecuado, v.g., fibra de vidrio, amianto, corcho, etc., en tablero, lámina, cinta o en cualquiera de las
25. formas disponibles para este tipo de aislamiento del calor.
- 30.

326083

28



- Una tapa apropiada (no ilustrada), que puede ir unida mediante bisagras o simplemente suelta colocada encima de la parte superior de la cubeta, de la que se puede desmontar, se puede proveer con el fin de reducir las pérdidas de calor y proporcionar un mejor control de la temperatura del líquido acuoso caliente en la cubeta de estiraje.
5. Es conveniente aislar también dicha tapa con material aislante apropiado, que puede ser cualquiera de los mencionados anteriormente a título de ilustración. La tapa se levanta o se quita (si es desmontable de la cubeta) cuando se coloca el hilo inicialmente en el aparato y se cierra o coloca en la parte superior de dicha cubeta después de haber colocado el hilo en dicha cubeta.

- Algunas de las ventajas de utilizar una cubeta de estiraje de la clase descrita anteriormente ya se han mencionado. Otra ventaja se obtiene con el ligero levantamiento del hilo provocado por los múltiples chorros de agua situados debajo del hilo, que evitan cualquier posible trabazón o contacto del mismo con el fondo de la cubeta.
- 15.
20. beta.

- La fibra gelificada estirada 70 de la bobina 74 puede secarse después o someterse a cualquier otro tratamiento que se desee o las condiciones exijan. Por ejemplo, la fibra se puede secar simplemente dejando a temperatura ambiente a la bobina que la contiene o puede calentarse a una temperatura del orden de 40 a 120° C durante un periodo suficiente para que se seque la fibra gelificada y adopte un estado irreversible. O bien, se puede producir un hilado previamente teñido haciendo circular un tinte apropiado, v. g., un tinte de acetato a tra-
- 25.
- 30.

326083

28 ABR



- vés del paquete del hilado, seguido de un lavado con agua y finalmente, si se desea, se puede sumergir en un baño de una composición apropiada antiestática y lubricante. Después se seca el hilado y, en el caso de que se trate de
5. un hilo hilado en paralelo, se puede retorcer posteriormente y formar con él ovillos o madejas. Los hilados centrífugos pueden bobinarse directamente. En el caso de que se trate de hilados que se hayan de teñir posteriormente cuando se hayan tejido, se puede aplicar un baño
10. que contenga una solución acuosa de un humectante en el hilado, según se describe y reivindica en mi solicitud copendiente nº de serie 772.202, presentada el 4 de septiembre de 1947, actualmente abandonada en favor de mi solicitud copendiente nº 182.296, presentada el 30 de agosto de
15. 1950, en la que se da información adicional respecto al teñido de una fibra gelificada con diversos tintes. El hilo retorcido se seca entonces a la temperatura conveniente y durante un periodo de tiempo que resulte insuficiente para dar a la fibra un estado irreversible, después
20. de lo cual se puede trenzar y hacer ovillos según se ha descrito.

- Alternativamente, la fibra gelificada y estirada 70 de la bobina 74 puede tratarse con un compuesto líquido, más particularmente con una dispersión acuosa, que
25. contenga un agente antiestático colocando la bobina en un soporte giratorio en un recipiente que contenga la composición de tratamiento o acabado según se ilustra en la Figura 2 del plano adjunto a mi solicitud copendiente mencionada nº de serie 68.370, actualmente abandonada. Según
30. se ilustra en dicho plano, las espiras de fibra gelifica-

326083

28 APR



- da de la bobina se tratan en toda su longitud con el compuesto antiestático líquido según gira la bobina mientras la fibra gelificada sale de la misma. Se puede emplear cualquier agente antiestático apropiado. Son ejemplos de
5. agentes antiestáticos que se pueden emplear las sales de guanirulea y guanidina de ésteres de hidrocarburo monoalifático de ácido sulfúrico, más particularmente aquellas sales en las que el grupo hidrocarburo alifático contiene
10. de 12 a 18 átomos de carbono, inclusive, v.g., sulfato de hidrógeno octadecílico de guanirulea, sulfato de hidrógeno oleílico de guanidina, etc. Otros ejemplos de dichas sales de guanirulea y guanidina que se pueden emplear como agentes antiestáticos en la práctica del presente invento se exponen en mis solicitudes copendientes nº de
15. serie 68.371 y Nº de serie 68.372, cuyas solicitudes se presentaron el 30 de diciembre de 1948. Otros ejemplos más de agentes antiestáticos que pueden usarse son los β -alcoxipropinnitrilos, v.g., octadecoxipropionitrilo; productos de la reacción del óxido de etileno y una guanamina alquímica de cadena larga, .v.g, octadecil guanamina;
20. y los productos de la reacción del óxido de etileno y una guanamina alquímica de cadena larga. .v.g., octadecil guanidina.

- El hilo de hilatura centrífuga puede secarse también de una forma continua de un modo similar al descrito anteriormente.
- 25.

- No es esencial que la composición del tratamiento líquido v.g., que se aplica en la fibra gelificada estirada 70 contenga solamente un agente antiestático como agente de efecto único que pueda hallarse en la composición.
- 30.

326083

28 ABR



- En algunos casos, puede ser conveniente, no obstante, usar un agente antiestático como agente de un solo efecto, más particularmente aquellos compuestos que pueden de por sí hacer las funciones de agente lubricante y antiestático a la vez. En otros casos puede ser conveniente usar un agente antiestático junto con otros compuestos acondicionadores empleados comúnmente en el tratamiento de fibras sintéticas, más particularmente de las fibras producidas con productos de la polimerización de acrilonitrilo. Dichos agentes auxiliares acondicionadores comprenden aceites animales, vegetales y minerales, de los que se puede mencionar el aceite de pie de buey, aceite de esperma, aceite de oliva, aceite de semilla del té, aceite de cacahuate, aceite de soja y aceite de la semilla del algodón, así como diversos aceites sulfonados v.g., aceite de oliva sulfonado,. Se dan como ejemplos de otros agentes acondicionadores que pueden emplearse junto con la sal de guanirulea o sal de guanidina y otro agente antiestático, los agentes humectantes y dispersantes y lubricantes textiles de diversas clases como, por ejemplo, ésteres de N-octadecil disodio sulfosuccinamato, dioctil sodio sulfosuccinato, lecitina, de ácidos grasos, v.g., estearatos, palmitatos y oleatos alquílicos, más particularmente los estearatos, palmitatos y oleatos etílicos, propílicos, butílicos y amílicos.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Después de ser tratada con una composición líquida de acabado que contenga el agente antiestático, la fibra tratada en estado de gel se conduce por encima de rodillos de secado de una forma continua, como los descritos con más detalle en mis colicitudes copendientes Nº de se-

30.

3260828



- rie 68.370 y 146.880 y también más adelante en la presente memoria, de las que pasa a un guiahilos de rabo de puerco y, finalmente, a una continua de retorcer apropiada como, por ejemplo, una retorcedora de anillo mediante la
5. cual el hilo o fibra retorcidos y secos se recogen en una bobina. En lugar de una torcedora de anillo se puede emplear cualquier otro tipo apropiado de continua de retorcer v.g., una continua de retorcer de capacetes u otro aparato bobinador adaptado para que haga moverse a la
10. fibra de una forma continua y recogerse en un dispositivo apropiado de almacenaje de hilo.

- Si se desea, las operaciones de hilatura, estiraje y secado pueden realizarse de una forma continua, que es la preferible, según se ilustra a título de ejemplo en
15. la Figura 3. Las diversas partes del aparato ilustrado en dicha figura son prácticamente las mismas, incluyendo la operación de estiraje, que las ilustradas en la Figura 1 y, por consiguiente, las piezas correspondientes se han numerado exactamente igual en ambas figuras. En la Figura
20. 3, la línea o conducto de abastecimiento 26 se ilustra penetrando por la parte lateral del recipiente 22 mientras que en la Figura 1 se representa el mismo conducto penetrando en el recipiente por el fondo del mismo; asimismo en la Figura 3 la cabeza o manguito de unión de la hilera
25. 16 se ilustra en una posición a un ángulo de menos de 90° con respecto a la superficie del baño acuoso 20.

- Siguiendo con la Figura 3 el aparato de secado ilustrado comprende dos tambores de secado movidos de una forma directa y convergentes o rodillos 92, separados apropiadamente entre sí, suspendidos en el mismo plano vertical
- 30.

326083 28



- y girando a la misma velocidad periférica. Estos rodillos se hallan ligeramente inclinados (v.g.r, en convergencia) uno hacia el otro en el extremo de salida o descarga, para hacer avanzar el hilo sobre los rodillos en la misma dirección que los rodillos 42. El grado de convergencia puede variar según se desee o lo puedan exigir las circunstancias al objeto de hacer avanzar al hilo en una pluralidad de espiras sobre los rodillos,. O bien uno o ambos rodillos 92 pueden converger ligeramente entre sí
5. en el extremo de salida, ilustrándose el grado de convergencia de una forma exagerada en la Figura 3. Se pueden obtener resultados satisfactorios con rodillos de 101mm de diámetro y 254 mm de largo, con el rodillo inferior convergente al superior en el extremo de salida en un ángulo de aproximadamente $0,6^{\circ}$. Si se desea, ambos rodillos 92 pueden estar inclinados en un ángulo apropiado con respecto a la horizontal, v.g., en un ángulo de aproximadamente 2° a unos 10° , mejor 5° con respecto a la horizontal.
- 10.
- 15.
20. Bien uno o ambos rodillos 92 pueden caldearse mediante cualquier dispositivo apropiado y secar el hilo en avance impulsando aire caliente u otro gas sobre las superficies de ambos rodillos. No obstante, es preferible caldear uno o ambos rodillos de una forma interna de forma que se obtenga una temperatura en la superficie de los mismos del orden de 40° C a unos 200° C. preferiblemente del orden de unos 50 a 60° C a unos 100 o 120° C. Así, los tambores o rodillos huecos 92 pueden calentarse en su interior eléctricamente o mediante vapor, aire caliente y otro gas, agua caliente o mediante cualquier otro
- 25.
- 30.

326083



5. dispositivo apropiado. Un método sencillo de calentar interiormente uno o ambos rodillos es por radiación de calentadores eléctricos de banda colocados dentro de los rodillos, cuyos elementos se cuentan acoplados en barras de sustentación.

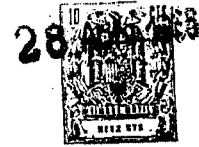
10. En la práctica, la fibra gelificada, estirada u orientada, 70 se seca de una forma continua según avanza por el camino helicoidal sobre los rodillos de secado 92 desde el extremo de entrada al de salida. En el extremo de salida de uno o ambos rodillos, se aplica un compuesto de acabado que contiene un agente antiestático, por ejemplo, mediante una tobera de chorro apropiada, en las primeras espiras de la fibra que avanza a lo largo de los rodillos. En la Figura 3 el acabado antiestático se representa a título de ilustración aplicado por medio de una

15. tobera de chorro 94 situada por encima del rodillo superior. Es preferible colocar la tobera de chorro de forma que el compuesto antiestático se aplique directamente a las primeras espiras de la fibra que avanza a lo largo de

20. los rodillos. Puesto que los rodillos se hallan inclinados un cierto ángulo con respecto a la horizontal, el acabado antiestático fluye a lo largo del rodillo superior en contra de la corriente con respecto al avance del hilo, proporcionando de esta forma un contacto efectivo entre el acabado y el hilo. Después de ponerse en contacto

25. con la fibra en avance, el compuesto líquido antiestático cae o fluye en la bandeja colectora 96 provista de un conducto o desagüe apropiado para desaguar el exceso de composición de acabado.

30. Por la descripción anterior se puede ver que las



326083

espiras en avance de la fibra gelificada estirada se secan de una forma continua y que cada parte de cada espira se pone en contacto con una superficie caliente, preferiblemente una superficie caliente suave y lisa para

5. reducir al mínimo la posibilidad de rotura o deterioro del hilo. La temperatura de esta superficie, con la que se pone en contacto cada una de las partes de cada espira, la duración de dicho contacto y el número de espiras en contacto con la superficie en contacto con la superficie

10. caliente han de ser suficientes para que se seque la fibra. Como el agente antiestático se aplica en la fibra gelificada antes de que ésta pase por los rodillos calientes, no se acumula carga electrostática en las fibras durante su paso sobre los rodillos y, por consiguiente,

15. no existe dificultad en la operación de secado continuo de estas fibras particulares de un producto de polimerización de acrilonitrilo mediante el procedimiento particular descrito. En ausencia de dicho tratamiento previo de la fibra gelificada húmeda con un compuesto que

20. comprende un agente antiestático, es extremadamente difícil, si no imposible, secar con éxito las espiras en avance de una fibra húmeda de un producto de la polimerización de acrilonitrilo debido a la carga de electricidad estática que la fibra acumula (al parecer principalmente como resultado de la fricción producida al pasar

25. la fibra por la superficie del rodillo), haciendo así que se dispersen los filamentos de cada espira de forma que las espiras sucesivas pueden montarse encima de las otras y deteriorar los filamentos. Además, cuando

30. sale el hilo seco de los rodillos de secado a una conti-

326083₂₈ ABR.



- nua de retorcer u otro aparato colector, el balonamiento de los filamentos producido por la carga estática acumulada puede producir un deterioro mecánico en el hilo cuando se pone en contacto con puntos de fricción como puede ser
5. el guiahilos de rabo de puerco 98 al que se dirige la fibra gelificada desde el extremo de salida de los rodillos de secado 92 y de allí a una continua de retorcer como, por ejemplo, la retorcedora de anillo 102 mediante la cual la fibra seca retorcida o hilo se recoge en la bobina 104.
 10. Los rodillos 42 y 92 pueden estar hechos con cualquier material apropiado, como por ejemplo, metal Monel, acero inoxidable, aluminio, aluminio anodizado, sobre cromado, acero cromado, grafito denso, cuarzo fundido, cristal, laminado de fibra de vidrio impregnada de resina, etc. Es preferible que los rodillos estén hechos de un material que sea buen conductor térmico, o sea, un material que permita la rápida transferencia del frío de las superficies interiores a las exteriores de los rodillos de tratamiento refrigerante 42 y del calor de las superficies interiores a las exteriores de los rodillos de secado al calor 92. Los rodillos pueden hacerse de un material de base, que después se puede placar o recubrir de cualquier otro modo con una capa lisa y suave de otro material, v.g., un cromado. Los rodillos 42 se construyen preferiblemente o se recubren con un material resistente a la corrosión.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 30. En lugar de aplicar el acabado antiestático según se ha descrito anteriormente, este acabado puede aplicarse a la fibra gelificada húmeda en la forma descrita en mis solicitudes copendientes Nos. de serie

326083

28



68.370, actualmente abandonada, y 146.880 con relación en particular a las Figuras 3 y 4 de los planos adjuntos a dichas solicitudes y en la forma ilustrada en los mismos. De esta forma, la fibra hilada y estirada

5. puede tratarse con un compuesto que comprenda un agente antiestático haciéndola pasar de una forma continua por una cubeta por la que circula un compuesto antiestático, que puede ser de la clase descrita anteriormente. Esta cubeta puede ser del tipo representado en las Figuras 1,2 y 3 pero se comprenderá, naturalmente, que se puede emplear cualquier recipiente apropiado o depósito que pueda contener en sí o por el que pueda circular una composición de tratamiento antiestático y por el que pueda pasar la fibra de una forma continua,
15. según se ha descrito, en contacto anteriormente en contacto con dicha composición. La composición de tratamiento antiestático que se hace circular por dicha cubeta puede hallarse a cualquier temperatura, v.g., del orden de unos 40° C a unos 70 ° C. La circulación del
20. compuesto antiestático a través de la cubeta se realiza de la misma manera que la descrita anteriormente con relación a la circulación de agua por el baño de estiraje o cubeta 64. Después de haber sido tratada con el compuesto líquido de acabado que contiene el
25. agente antiestático, la fibra tratada estirada en estado de gel se seca entonces de una forma continua haciéndola pasar, por ejemplo, sobre unos rodillos de secado como los rodillos 92.

- Como variante, en lugar de emplear baños por separado para estirar la fibra y tratarla con el com-
- 30.

326083



- puesto que contiene el agente antiestático, se pueden realizar ambas operaciones haciendo pasar a la fibra 58 de una forma continua a través de un baño combinado de estiraje y de tratamiento antiestático. Durante su
5. paso por este baño, la fibra gelificada se estira entre poleas de guía mientras se halla en contacto con un medio líquido compuesto principalmente por agua y además tratarse simultáneamente con el agente antiestático (
10. del que se han expuesto en esta memoria numerosos ejemplos), puesto que dicho agente puede formar parte del citado medio líquido. La temperatura del medio líquido que constituye el baño combinado de estiraje y tratamiento antiestático puede estar comprendida dentro de límites bastante amplios, pero normalmente suele ser
15. del orden de unos 70° C a unos 100° C. La fibra gelificada estirada, que se ha tratado con un agente antiestático conjuntamente con la operación de estiraje para orientar sus moléculas a lo largo del eje de la fibra, se seca después de una forma continua como, por
20. ejemplo, haciendo que pasen espiras en avance de fibra gelificada sobre rodillos de secado como son los rodillos 92. Dicho procedimiento de operación se ilustra en la Figura 4 del plano adjunto a mis solicitudes dependientes Nos. de serie 68.370, actualmente abandonada, y 146.880 y también se ilustra en la Figura 3 de
25. los planos de la solicitud presente cuando el medio acuoso 62 de la cubeta de estiraje 64 es un líquido compuesto de agua y, además, un agente antiestático. Cuando se sigue este procedimiento, no es necesario
30. aplicar un acabado antiestático por la tobera de cho-

326083²⁸



rrero 94 a la fibra gelificada que avanza en un recorrido helicoidal a lo largo de los rodillos de secado 92.

Las figuras 4, 5 y 6 ilustran otro medio por el que la fibra gelificada 58 puede estirarse en presencia de humedad o agua, a una temperatura del orden

5. de unos 70° C a unos 100° C y mientras se halla en una línea tangente a dos superficies circulares giratorias, entre las cuales no existe otro punto de contacto sólido de fricción, siendo mayor la velocidad periférica de una de dichas superficies giratorias que la de la otra para mantener así la fibra gelificada bajo tensión.
- 10.

En la modalidad del invento ilustrada en la Figura 4 las dos superficies giratorias circulares se

15. hallan en contacto con el medio acuoso caliente que constituye el baño de estiraje o el baño de tratamiento en combinación de estiraje y antiestático. Según se ilustra en dicha figura, la fibra gelificada 58 pasa sobre la rueda giratoria o polea de guía 106 y el rodillo auxiliar 108, dando una o más vueltas (v.g., dos o tres) alrededor de cada una, en el medio líquido acuoso 62, v.g., agua caliente, contenida en el recipiente o baño de estiraje 110, del que pasa sobre la polea 112 y el rodillo auxiliar 114, sobre los que la fibra da
20. también una o más vueltas (v.g., dos o tres). La polea 112 se hace girar a una velocidad periférica mayor que la de la polea 106 para imprimir el alargamiento deseado a la fibra según se ha descrito anteriormente. La fibra estirada u orientada 70 puede recogerse en una bobina 74 (Figura 1) o en otro dispositivo colector, o se
- 25.
- 30.

32608328



- puede secar en rodillos de una forma continua según se ha descrito anteriormente con relación a la Figura 3. La temperatura del medio acuoso caliente 62 y su composición, que puede incluir el agente antiestático, son las mismas que las indicadas anteriormente. Se comprenderá, naturalmente, que el baño 110 puede estar dotado de conductos de entrada y salida (no representados) para la circulación del medio acuoso caliente a través del baño; o bien se pueden instalar serpentines de vapor o cualquier otro dispositivo apropiado en el baño para calentar el medio líquido en el caso de que no se emplee dispositivo de recirculación. En las modalidades del invento representadas en las Figuras 5 y 6, la fibra gelificada 58 pasa sobre la polea 116 y el rodillo auxiliar 118, dando una o más vueltas alrededor de cada uno (V.g., dos o tres), y de allí, o bien por la polea de guía 120 y el rodillo auxiliar 122 (Figura 5), sobre los que la fibra da también una o más vueltas, o sobre el par de rodillos convergentes 124 y 126 (Figura 6) en una pluralidad de vueltas o espiras. Estos últimos se hallan colocados de forma que la fibra avance en un recorrido helicoidal sobre los rodillos según se ha descrito anteriormente con relación a los rodillos 42 y 92. O bien uno u otro o ambos rodillos convergentes pueden calentarse de la misma forma que se describió anteriormente con relación a los rodillos 92. Los rodillos convergentes 124 y 126 giran a la misma velocidad periférica y ambos rodillos y la polea de guía 120 giran a una velocidad mayor que la polea 116 para mantener la fibra 58 bajo tensión y
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

326083²⁸



- aplicar en la misma el estiramiento deseado. Como la fibra 58 se mueve en dirección ascendente sobre la polea 120 o sobre los rodillos convergentes 124 y 125, se aplica sobre dicha fibra ascendente 58 una pequeña
5. cantidad de un medio líquido acuoso caliente, como el que se ha descrito anteriormente con relación a los baños 64 y 110, por ejemplo por medio de la tobera de chorro 128 y se deja escurrir en sentido descendente sobre dicha fibra. Se puede aplicar una corriente similar de medio acuoso caliente en la fibra gelificada es
10. tirada según pasa por la polea de guía 120 o según avanza en un recorrido helicoidal sobre los rodillos convergentes 124 y 126. La fibra gelificada estirada 70 se puede manejar posteriormente según se ha descrito con relación a la Figura 4.
- 15.

- Se comprenderá, naturalmente, sobre todos los expertos en la materia que, al llevar el presente invento a la práctica, la solución del acrilonitrilo polimérico o copolimérico en el disolvente elegido habra
20. de tener una concentración tal con la que se obtenga una composición con una viscosidad suficiente para la elaboración de fibras. La concentración del producto de polimerización dependerá, por ejemplo, del disolvente particular y del aparato extruidor utilizados, del
25. diámetro de fibra que se ha hilar y del peso molecular del producto de la polimerización, que normalmente es del orden de 15.000 a 300.000, calculado partiendo de las medidas de viscosidad obtenidas mediante la ecuación de Staudinger y el peso molecular más conveniente suele ser del orden de 35.000 ó 40000 a
- 30.

32608328



- 140.000 ó 150.000. La concentración de polímero o copolímero puede variar, por ejemplo, en 7 u 8% al 18 ó 20% en peso de la solución. La viscosidad de la solución determinada por la medida en segundos del tiempo que tarda una bola de Monel de 3,18mm de diámetro en caer a través de 20 cm. de la solución a 61° C puede ser, por ejemplo, de 10 a 500 segundos. Se ha descubierto que las mejores soluciones para hilatura desde el punto de vista de coagulación y óptimas propiedades del gel precipitado son las que contienen la concentración más alta de polímero y la más baja de cloruro de cinc, tiocianato de calcio o de sodio, tiocianato de guanidina u otra sal de la clase mencionada anteriormente cuyas concentraciones han de relacionarse con los límites de solubilidad y viscosidad. Una concentración del 15% de acrilonitrilo polimérico o copolimérico en una solución al 50-60% de tiocianato de calcio o de sodio se ha visto que da muy buenos resultados. La viscosidad de la solución no deberá ser tan alta que resulte difícil de filtrar o agitar y desairear antes de su uso.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Según se ha indicado anteriormente y en mi solicitud copendiente nº de serie 772.200 y en la N° 68.370, actualmente abandonada, la temperatura del baño acuoso coagulante tiene una gran importancia en la formación de una fibra polimérica o copolimérica útil y susceptible de elaboración. Cuando el producto de la polimerización se coagula en agua a una temperatura sensiblemente superior a + 10° C, v.g., a 20°C ó 25° o aún más elevada, el resultado es una estructura
- 25.
- 30.

326083



opaca, débil, y nada dúctil. Esta estructura se hace aún más débil y menos transparente cuando más elevada sea la temperatura por encima de $+ 10^{\circ} \text{C}$. No obstante, coagulándose en un baño líquido a una temperatura de

5. $+ 10^{\circ} \text{C}$ o inferior, v.g., del orden de $+ 1^{\circ} \text{C}$ a $+ 5^{\circ} \text{C}$ o en una mezcla de agua y alcohol a temperaturas más bajas, v.g., de 0°C . a -10°C , el producto coagulado resulta transparente o sensiblemente transparente, coherente, tenaz, dúctil y susceptible de ser orientado

10. en su estado de gel o esponjado en agua. En general, cuanto mayor sea la transparencia del material tanto mayor será su ductilidad.

Soy incapaz de explicar con certeza las razones del por qué el uso de un baño coagulante frío,

15. como el descrito en la presente memoria y en mis solicitudes copendientes nos.772.200 y 68.370, ésta actualmente abandonada, produce el sorprendente cambio en las propiedades del acrilonitrilo polimérico o copolimérico coagulado. Una explicación lógica sería que la

20. coagulación o precipitación a baja temperatura del producto estruñido de la polimerización produce la formación de una estructura altamente hidratada; posiblemente con moléculas de agua unidas por fuerzas secundarias con los grupos de nitrilo. Una vez que esta estructura se ha formado a temperaturas bajas (subnormales)

25. del orden de -15°C o $+ 10^{\circ} \text{C}$ es completamente estable cuando se conserva a temperaturas de 50°C en agua, aunque la coagulación a temperaturas sensiblemente superiores a $+ 10^{\circ} \text{C}$ de por resultado un gel débil, no

30. transparente con muy poca o nada de ductilidad.

326083

28



Con el fin de que los expertos en la materia puedan mejor comprender como puede llevarse a la práctica el presente invento, se exponen a continuación algunos ejemplos a título de ilustración, pero cuyos ejemplos no sirven de limitación al alcance del invento. Todas las partes y porcentajes se dan en peso.

5. ven de limitación al alcance del invento. Todas las partes y porcentajes se dan en peso.

EJEMPLO 1

- Se mezclaron 100 partes de acrilonitrilo libre de agua con 1470 partes de agua en un recipiente enchaquetado provisto de agitador. Se calentó la mezcla a 40° C y se añadieron 0,75 partes de persulfato de amonio, 0,75 partes de metabisulfito de sodio y 1,87 partes de sulfato de sodio en el orden indicado. Se dejó que prosiguiera la reacción de polimerización durante dos horas con la temperatura de la chaqueta ajustada de forma que la masa de la reacción se mantuviera a 40° C. Se filtró la lechada resultante y se lavó la pasta volviendo a formar otra lechada en agua y volviendo a filtrar hasta obtener una prueba negativa de ión de sulfato. La masa lavada deleznable de poliacrilonitrilo se extendió en bandejas de acero inoxidable y se secó durante unas 16 horas a 65° C en un horno con circulación de aire. Después se molió a bolas la "miga" seca hasta reducirla a polvo fino. Una solución de 1 gramo del poliacrilonitrilo en polvo en 100 ml. de tiocianato de sodio al 60% tenía una viscosidad de 41,5 centipoises determinadas a 40° C empleando un viscosímetro Ostwald-Cannon-Fenske.

30. Se ajustaron 93 partes de una solución acuosa al 53% de tiocianato de calcio a un pH de 7,0 con

326083 2^o



ácido clorhídrico diluido. Esta solución se enfrió a -10°C en un baño de nieve carbónica (dióxido de carbono sólido) y acetona. Siete partes del poliacrilonitrilo, producido mediante el procedimiento descrito, se mezclaron en la solución acuosa refrigerada de tiocianato de calcio con un agitación rápida.

- La lechada resultante se transfirió a una mezcladora compuesta de un depósito encaquetado de acero inoxidable provisto de tapa y agitador, y se agitó en el mismo durante 48 horas y a 45°C bajo una atmósfera de dióxido de carbono con el fin de realizar la solución completa del poliacrilonitrilo en el tiocianato de calcio acuoso. La solución resultante se filtró haciéndola pasar a través de un filtro de arena bajo una presión de 18,12 kgs de dióxido de carbono. La solución filtrada se mantuvo en vacío durante varios días a 25°C hasta que habían desaparecido todas las burbujas de gas. La solución libre de gas resultante se mantuvo al vacío durante 18 horas más antes de usarse como solución para hilatura. El contenido de polímero de la solución, determinado confeccionado, secando y pesando una película de la solución, fué del 7%. La viscosidad de la solución determinada por el tiempo que tarda una bola de M° nel de 3,18mm de diámetro y 0,142 gms de peso en caer a través de 20 cm de la solución mantenida a 61°C fué de 208 segundos.

La solución anterior se hiló en fibras extruyéndola a través de una hilera de 40 orificios de 110 micras de diámetro en un baño coagulante compuesto de agua refrigerada a $1-2^{\circ}\text{C}$. La solución se calen-

326083 28 ABR



tó dentro de la hilera antes de la extrusión mediante un "dedo" calentado por vapor. Se hizo correr la fibra por el baño coagulante en un recorrido de avance y retroceso mediante una polea de guía sumergida movida a motor colocada en un extremo del baño y un juego de rodillos locos en el otro extremo. El recorrido total de la fibra por el baño fué de 3.657,6mm aprcximadamente.

La fibra hilada se condujo fuera del baño coagulante sobre varios rodillos de guía y una polea conducida A a través de una cubeta de 304 mm que tantenía agua calentada a 98-99°C. se estiró la fibra en este baño alrededor de un 600% conduciéndola sobre una segunda polea de guía B, cuya velocidad periférica era mayor que la de la polea A, pasando después a una bobina colectora. La cubeta de estiraje tenía las características de la descrita anteriormente con respecto a las Figuras 1,2 y 3. La fibra se estiró en esta cubeta en una línea tangente a dos superficies circulares giratorias, o sea las poleas de guía A y B, entre las cuales no existía otro punto sólido de fricción. La bobina colectora estaba dotada de movimiento de vaivén y se hallaba rociada continuamente con agua para mantener la fibra en estado gelificado. Cuando se hubo hilado suficiente hilo se quitó la bobina y se sumergió en agua para quitar cualquier tiocianato de calcio residual que pudiera haberse hallado presente en el hilo gelificado.

Entonces se suspendió la bobina de hilado gelificado húmedo dentro de una cubeta que contenía una

326083

28



dispersión acuosa del 1% de un agente antiestático, específicamente sulfato de hidrógeno octadecílico de guanidina, y un 0,5% de un lubricante textil, particularmente butilestearato. La dispersión se mantuvo a 40-50°C.

5. El hilado de la bobina sumergida, que había sido tratado con una dispersión que contenía un agente antiestático, se condujo de una forma continua sobre un secador compuesto de dos rodillos de acero inoxidable, de accionamiento directo, cada uno de los cuales tenía 101
10. mm de diámetro y 254 mm de largo, que se hallaban suspendidos en el mismo plano vertical separados 203 mm y ligeramente inclinados entre sí en los extremos de salida para hacer avanzar el hilo por el rodillo. Cada uno de los rodillos estaba calentado eléctricamente en su interior
15. para proporcionar una temperatura en la superficie exterior de aproximadamente 65-70 °C y giraban a una velocidad periférica de unos 33,8 metros por minuto. El hilo gelificado húmedo formó 42 vueltas o espiras alrededor de ambos rodillos, cada una de las cuales tenía una circunferencia por término medio de 0,724 metros, Después
20. se condujo el hilo seco directamente del extremo de salida a una retorcedora de anillo para imprimir 2,8 vueltas por cada 25,4 mm de retorcido en S. El hilado secó satisfactoriamente sin acumulación de carga electrostática y
25. sin que se deterioraran las fibras o se hallaran otras dificultades durante el secado.

30. El hilado acabado tenía un denier de 115, contenía un 0,92% en peso de acabado, basado en el peso del hilado seco sin tratar, tenía una resistencia a la tracción en seco de 4,5 gramos por denier una resistencia a la

326083

28



tracción en húmedo de 3,6 gramos por denier y alargamiento en seco y en húmedo del 14%.

EJEMPLO 2

- Se mezclaron una parte de metil acrilato y 19 partes de acrilonitrilo libre de agua con 329 partes de agua en un recipiente enchaquetado dotado de agitador. Se calentó la mezcla con agitación a 40° C después de lo cual se añadieron 0,3 partes de persulfato de amonio, 0,3 partes de metabisulfito de sodio y 0,33 partes de sulfato de sodio por el mismo orden. Se dejó que prosiguiera la reacción por espacio de 4 horas con la temperatura de la chaqueta calentadora ajustada para que mantuviera la masa de la reacción a 40° C. La lechada resultante se filtró, lavó, secó y molió a bolas del mismo modo que en el Ejemplo 1 con la excepción de que la "miga" lavada se secó durante 16 horas a 60 ° C.

- Una solución de 1 gramo del copolímero de metil acrilato-acrilonitrilo en ml de tiocianato de sodio al 60% tenía una viscosidad de 23,7 centipoises a 40 ° C usando un viscosímetro Ostwald-cannon-Fenske.

- Se ajustaron 93 partes de una solución acuosa al 53% de tiocianato de calcio a un pH de 6,8 con ácido clorhídrico diluido. Esta solución se enfrió a -10° C según se ha descrito en el Ejemplo 1, después de lo cual se mezclaron en la solución 7 partes del copolímero descrito de acrilonitrilo y metil acrilato, con agitación rápida. La lechada resultante se trató como en el ejemplo 1 con el fin de disolver el copolímero en la solución acuosa de tiocianato de calcio y para obtener una solución desaireada de copolímero que fuera apropiada para hilatura.

326083



5. La cantidad de copolímero en la solución descrita para hilatura era del 7% determinada preparando, secando y pesando una película de la solución. La viscosidad por la prueba de la bola, según se ha descrito en el Ejemplo 1, de la solución mantenida a 61° C fue de 33,6 segundos.

10. Esta solución se hiló y estiró para obtener una fibra orientada formada de un copolímero de acrilonitrilo y metil acrilato de la misma manera que en el Ejemplo 1 con la única excepción de que se estiró la fibra un 900% en el baño de estiraje.

15. La bobina que contenía el hilado o fibra del polímero gelificado húmedo se suspendió en una cubeta que contenía una dispersión acuosa al 2% de sulfato de hidrógeno octadecílico de guanirulea (agente anties-tático) y un 1% de N-octadecil disodio sulfosucinamato (Agente dispersante). Esta dispersión se mantuvo a una temperatura de 40-50° C.

20. El hilado tratado se secó de una manera conti-nua, sin acumulación de carga electrostática durante el secado, de la misma manera que en el Ejemplo 1 a excep-ción de que la superficie exterior de los rodillos cal-deados electricamente era de aproximadamente 70-75°C. El hilado seco tenía un denier de 85, un contenido de "aca-bado" del 2,2% basado en el peso del hilado seco sin
25. tratar, una resistencia a la tracción en seco de 4,6 kgs por denier, una resistencia a la tracción en húmedo de 4,5 gramos por denier y alargamientos en seco y en húme-do del 12%.

30.

EJEMPLO 3

326083



5. Se preparó un copolímero de acrilonitrilo y acrilamida disolviendo primero 198 partes de acrilonitrilo en 2197 partes de agua, a la que se habían añadido 224,4 partes de una solución acuosa al 9,8% de acrilamida. La solución se puso a una temperatura de 38°C y entonces se añadieron 3,5 partes de metavisulfito de sodio, seguido de 3,5 partes de persulfato de amonio. Cuando se halló rodeada de un baño de agua a 40° C la temperatura de la mezcla de la reacción subió durante los primeros 20 minutos a 44° C y después descendió gradualmente hasta hallarse a 40° C al cabo de 60 minutos. Después de continuar la reacción durante 60 minutos más a 40° C el copolímero compuesto del 90% de acrilonitrilo y el 10% de acrilamida se filtró, lavó y secó. Un gramo de este copolímero disuelto en una solución de tiocianato de sodio al 60% para obtener 100 ml a 20° C dió una solución con una viscosidad de 19,2 centipoises a 40° C.

15. Se disolvieron 15 partes del copolímero preparado según se ha descrito a 45° C en 85 partes de tiocianato de sodio acuoso al 55% para obtener una solución que tenía una viscosidad, según la prueba de caída de bola (como ya se ha descrito) de 407 segundos a 61° C. Después de filtrar y desairear la solución que contenía un 15% de copolímero se extruyó por una hilera metálica con 100 orificios, cuyo diámetro era de 55 micras. La solución se calentó para reducir su viscosidad antes de la extrusión empleando un "dedo" calentado al vapor en la hilera. Extruyendo a una velocidad de 1,53 gramos de solución por minuto, se coaguló la fibra en agua a 5°C.
20. La fibra extruída formó un hilado multifilamentario con

326083



- una total separación de todos los filamentos. Se sacó la fibra del baño después de 241 mm de recorrido en el mismo pasando a un rodillo y después en sentido vertical a una polea de guía con una velocidad periférica de 1,39 metros por minuto. La fibra altamente hidratada era transparente, tenaz y dúctil. Después de dar 2½ la fibra alrededor de la polea de guía mencionada, la fibra recorrió 609,6 mm de recorrido en un baño de agua a 98°C pasando a una segunda polea de guía con una velocidad periférica de 18,5 metros por minuto alrededor de la cual la fibra se hallaba enrollada dos vueltas.

- La velocidad periférica de la segunda polea era de 13,3 veces más que la de la primera y el estiramiento de la fibra ocurrió como se ha descrito en el Ejemplo 1. La fibra estirada se enrolló en una bobina cuando aún se hallaba húmeda, manteniéndose un chorro de agua encima de la bobina para evitar que se pudiera secar algún trozo de fibra.

- Entonces se suspendió el hilado gelificado húmedo en una cubeta que contenía una dispersión acuosa de sulfato de hidrógeno octadecílico de guanidina al 1% (agente antiestático) y un 0,5% de butil estearato (lubricante textil). La dispersión se mantuvo a 40 - 50 ° C.

- El hilado tratado se secó de una forma continua sin acumulación de electricidad estática durante la operación de secado, del mismo modo que en el Ejemplo 1, a excepción de que la temperatura exterior de superficie de los rodillos caldeados eléctricamente fue de 70-75° C.

30.

EJEMPLO 4

326083



- Igual que en el Ejemplo 1, a excepción de que la fibra hilada se condujo fuera del baño coagulante pasando a una unidad de tratamiento consistente en dos rodillos de acero inoxidable movidos directamente cada uno de los cuales tenía 101 mm de diámetro y 254 mm de largo, que se hallaban suspendidos en el mismo plano vertical y separados 203 mm y ligeramente inclinados entre sí en sus extremos de salida para así hacer avanzar el hilo sobre los rodillos. Cada rodillo se hallaba refrigerado interiormente haciendo circular salmuera refrigerada a una temperatura de aproximadamente 0° a - 1°C a través de los rodillos y proporcionar así una temperatura exterior no superior a + 5°C. El hilado gelificado húmedo se enrolló en forma helicoidal al rededor de ambos rodillos para formar una pluralidad de vueltas o espiras, siendo la longitud total de fibra en los rodillos de aproximadamente unos 16,45 metros. Los rodillos se hallaban inclinados en un ángulo de unos 5° con respecto a la horizontal según se ilustra en las Figuras 1 y 3. Se aplicó agua a una temperatura de aproximadamente -1°C en las espiras de fibra próximas al extremo de salida y fluyó sobre los rodillos en sentido contrario al de avance de las espiras lavando así completamente la fibra con agua fría.
5. Del extremo de salida de los rodillos convergentes las fibras pasaron a una polea de guía y de allí a una cubeta de estiraje donde se estiró la fibra para orientar sus moléculas según se describe en el Ejemplo 1. La fibra estirada gelificada se recogió en una bobina y después se la dejó secar a temperatura ambiente. Sise
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

326083



desea se puede secar de una forma continua, por ejemplo: secando espiras en avance (previamente tratadas con un acabado antiestático) sobre rodillos convergentes calientes, según se ha descrito en el Ejemplo 1.

5.

EJEMPLO 5

Se preparó una solución para hilatura partiendo de un copolímero de acrilonitrilo y metil acrilato según se ha descrito en el Ejemplo 2. Se siguió el mismo procedimiento en la producción de fibra sintética con

10.

esta solución que el del Ejemplo 4 a excepción de que en lugar de recoger la fibra gelificada estirada en una bobina, se condujo directamente del baño de estiraje a los rodillos de secado, según se describe en el Ejemplo 1. En otras palabras, todo el proceso fue continuo según

15.

se ilustra a título de ejemplo en la Figura 3 de los planos adjuntos a esta memoria.

20.

Se comprenderá, naturalmente, en especial los expertos en la materia, que mi invento no queda limitado a los productos de polimerización específicos y a las soluciones de los mismos, a las condiciones específicas de hilatura, el método específico de tratar o lavar las espiras en avance de fibra gelificada, el método específico de estirar la fibra mientras se halla en una línea tangente a dos superficies circulares giratorias, entre las que

25.

no hay otro punto de contacto sólido de fricción, a los agentes antiestáticos específicos ni a las condiciones específicas del tratamiento antiestático y secado dados a título de ilustración en los ejemplos anteriores y representados en los planos adjuntos. Así, en lugar de los

30.

copolímeros particulares empleados en los Ejemplos 2, 3 y

32608328



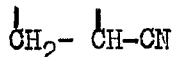
- 5 se pueden usar cualquier otros copolímeros termoplásticos con una proporción mayor de acrilonitrilo y una menor proporción de otro monómero o monómeros copolimerizables con el mismo, de los que se han expuesto numerosos ejemplos anteriormente y en mi solicitud copendiente N^o de serie 772.200. De igual modo, el invento no queda limitado a las proporciones particulares de monómeros copolimerizables expuestas en los Ejemplos 2 y 3. Así, se puede usar metil acrilato o acrilamida como comonómeros con acrilonitrilo en diversas otras proporciones dentro de los límites, en peso, de aproximadamente un 85% a aproximadamente un 97% de acrilonitrilo a aproximadamente un 15 a un 3% de metil acrilato o acrilamida, más particularmente del 90% -95% de acrilonitrilo y 10% - 5% de metil acrilato o acrilamida. También se pueden usar con ventaja proporciones similares en muchos casos con otros comonómeros como, por ejemplo, con los comonómeros mencionados anteriormente a título de ilustración.

- De los acrilonitrilos copoliméricos empleados para llevar el invento a la práctica, yo prefiero emplear un copolímero de acrilonitrilo que contenga en las moléculas del copolímero al menos un 85% en peso de acrilonitrilo combinado. En tales productos copoliméricos, las proporciones de monómeros en la mezcla polimerizable con la que se preparan los copolímeros se ajustan de forma que el copolímero final contenga en sus moléculas al menos un 85% en peso de acrilonitrilo (acrilonitrilo combinado). La expresión "producto de polimerización de acrilonitrilo que contiene en sus moléculas al menos un 85% en peso de acrilonitrilo combinado", según se usa en esta

32608328



5. memoria y en algunas de las reivindicaciones adjuntas, significa un producto de polimerización (polímero, copolímero o interpolímero o una mezcla de los mismos) conteniendo en sus moléculas un término medio de por lo menos un 85% en peso de unidad de acrilonitrilo, que se considera presente en la molécula individual del polímero como el grupo



10. o, dicho con otras palabras, al menos un 85% en peso de la sustancia reactiva convertida en el producto de la polimerización es acrilonitrilo (Acrilonitrilo combinado).

15. De igual modo, los expertos en la materia comprenderán que el presente invento no queda limitado a los agentes antiestáticos específicos ni a las composiciones de acabado específicas que contienen dicho agente y que se han expuesto en los ejemplos anteriores, puesto que se puede emplear cualquier otro agente antiestático o composición que lo contenga, de los que se han expuesto numerosos ejemplos anteriormente y que sirvan para
20. eliminar la acumulación de carga electrostática durante el secado continuo de las espiras de la fibra gelificada húmeda, según se ha descrito.

25. El agente antiestático puede aplicarse en la fibra antes de su secado mediante cualquier dispositivo apropiado, pero preferiblemente se aplica en forma de dispersión líquida, particularmente en dispersión acuosa. Esta dispersión puede contener cualquier cantidad apropiada de agente antiestático, pero normalmente dicho agente se halla presente en la dispersión en una cantidad correspondiente al 0,5 - 5% del peso de la misma. La dispersión
30.

326083



puede aplicarse por ejemplo, sumergiendo la fibra en la misma o mediante rociadura o cualquier otra forma de poner en contacto la fibra con la dispersión. Para aplicar la dispersión, se calienta preferiblemente a una temperatura elevada, v.g, de 45 a 50°C a 95°C o en algunos casos hasta 100° C. Con algunos agentes antiestáticos, las dispersión que los contiene puede aplicarse a temperaturas ambiente (20 a 30° C) o a temperaturas de hasta 45°C pero estas temperaturas pueden ser menos convenientes con algunos agentes antiestáticos por la dificultad que encierra el mantener el agente antiestático disperso de una forma homogénea en agua u otro líquido volátil a las temperaturas más bajas citadas. Al secar de una forma continua la fibra gelificada tratada según se ha descrito, la fibra seca tiene el agente antiestático depositado por lo menos en las superficies exteriores de la misma. La cantidad de agente antiestático que puede hallarse presente en la fibra tratada seca puede variar considerablemente pero normalmente se halla presente en una cantidad, en peso, correspondiente a un 0,2 - 4% de la fibra seca sin tratar.

La composición líquida que contiene el agente antiestático puede aplicarse a la fibra gelificada húmeda en cualquier etapa apropiada durante su producción y antes del secado de la misma según se ha descrito anteriormente. Según se ha mencionado, se puede aplicar durante la operación de estiraje de la fibra para orientar sus moléculas; o bien puede aplicarse entre cualquiera de las poleas o guías u otros rodillos empleados en el proceso de la hilatura que precedan al secado continuo

326083



de la fibra. En algunos casos la fibra gelificada se puede teñir, tartar con un agente antiestático y la fibra teñida gelificada húmeda puede secarse entonces de una forma continua según se ha descrito anteriormente con relación

5. a una fibra gelificada sin teñir.

Si se desea, la composición de acabado que contiene el agente antiestático que se deposita en la fibra tratada seca puede dejarse permanecer en la misma durante la producción del artículo en su forma final y después de su producción, especialmente en aquellos casos en que el hilado, tela o cualquier otro producto acabado no se haya de teñir. Si dicho producto acabado ha de teñirse, se suele eliminar la composición que contiene el agente antiestático antes del teñido, por ejemplo mediante los

10. baños normales de lavado.

El presente invento proporciona un procedimiento eficaz y económico de estirar una fibra gelificada de una forma continua, así como un método rápido, eficaz y económico de lavar de una forma continua una fibra sin estirar húmeda y de secar de una forma continua una fibra gelificada estirada de un producto de la polimerización del acrilonitrilo. Empleando las etapas de lavado y estirado continuo junto con la operación continua de secado, se obtienen con rapidez fibras secas de características uniformes a un bajo costo debido a la técnica de secado rápido empleada, que ocasiona mucho menos daño al hilo que cuando una fibra hilada en paralelo, v.g., bobina u ovillo, se seca en bloque y después se desbobina para su retorcido o rebobinado.

15. El término "fibra" empleado en esta memoria de



una forma genérica, al igual que en las reivindicaciones adjuntas, comprende tanto los hilados monofilamentarios como los multifilamentarios.

N O T A

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También
10. se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita
15. Patente de Introducción por 10 años en España, sobre:
"Procedimiento para producir una fibra sintética partiendo de un producto termoplástico; caracterizándose por lo siguiente:
- 19.- Procedimiento para producir una fibra sintética partiendo de un producto termoplástico, caracterizado porque comprende el extruir, en forma de una fibra, una solución viscosa coagulable en agua de un producto termoplástico de polimerización que, tiene un peso molecular comprendido entre 15.000 y 300.000, obtenido
20. a partir de una masa polimerizable que comprende por lo menos un 85% en peso de acrilonitrilo, disolviéndose dicho producto de polimerización en una solución acuosa concentrada de un tiocianato soluble en agua y constituyendo de un 7 a un 20% del peso de dicha solución, teniendo dicha solución coagulable en agua del citado pro-
- 25.
- 30.

326083



- ducto de polimerización una viscosidad del orden de 10 a 500 segundos, y calentándose a una temperatura del orden de 60°C a 100°C inmediatamente antes de la extrusión; sumergir inmediatamente después de la extrusión la fibra extruída en un baño de líquido coagulante que comprende agua mantenida a una temperatura del orden de 0°C a + 5°C para precipitar así el citado producto de polimerización en forma de una fibra esponjada en agua y susceptible de estiramiento; estirar dicha fibra no menos del 200%, con lo que se obtiene una fibra con una resistencia y tenacidad elevadas que muestra una orientación a lo largo del eje de la fibra, mientras pasa por agua mantenida a una temperatura del orden de 90° C a 100° C; aplicar una dispersión acuosa que contiene un agente antiestático en las espiras en continuo avance de la fibra gelificada estirada; y secar de una forma continua la fibra gelificada resultante haciéndola que se mueva en un recorrido helicoidal en contacto con una superficie metálica giratoria suave calentada a una temperatura del orden de 50° C a 120° C, aproximadamente, estando en contacto la citada fibra gelificada durante un período de tiempo suficiente para que se seque la fibra.

- 2° - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque comprende hilar una solución coagulable en agua de un producto de polimerización de acrilonitrilo que contiene en las moléculas del mismo un término medio de aproximadamente un 85% en peso de acrilonitrilo combinado, disolviendo dicho producto en una solución acuosa concentrada de tiocianato soluble en agua e hilándose dicha solución en un baño de hilatura man-

326083 20



- tenido a una temperatura del orden de -15°C a $+ 10^{\circ}\text{C}$ comprendiendo principalmente agua, por lo que se obtiene una fibra hilada susceptible de estiramiento en estado de gel; aplicar en dicha fibra gelificada, mientras se mueve de una forma continua en un trayecto helicoidal, agua a una temperatura de unos 0°C a no más de -10°C para así extraer de la citada fibra gelificada cualquier tiocianato que pudiera hallarse todavía presente en la misma; estirar de una forma continua la fibra gelificada tratada mientras se halla en contacto con agua solamente mantenida a una temperatura del orden de 90°C a unos 100°C ; aplicar una dispersión acuosa que contiene un compuesto antiestático a las espiras en continuo movimiento de la fibra gelificada estirada; y secar de una forma continua las espiras en avance de la fibra gelificada resultante, hallándose por lo menos una parte de cada espira en contacto con una superficie caliente giratoria y tersa, siendo tales la temperatura de la citada superficie, la parte de cada espira que se halla en contacto con la misma, la duración de dicho contacto y el número de espiras en contacto con la citada superficie caliente, que las referidas espiras de fibra gelificada queden secas.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

3º - Procedimiento según la reivindicación 1ª,

25. caracterizado porque el producto de polimerización de acrilonitrilo se disuelve en una solución acuosa concentrada de tiocianato de calcio.

4º - Procedimiento según la reivindicación 1ª,

30. caracterizado porque el producto de polimerización de acrilonitrilo constituye de aproximadamente un 7% a

326083



aproximadamente un 20% del peso de la solución de tiocianato soluble en agua; y el producto de polimerización de acrilonitrilo se disuelve en una solución acuosa de tiocianato de sodio.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1ª caracterizado porque el secado final lo realizan de una forma continua, las espiras en avance de la fibra gelificada resultante, estando al menos una parte de cada espira en contacto con una superficie tersa caliente, siendo tales la temperatura de la citada superficie, el trozo de espira que se halla en contacto con la misma, la duración de dicho contacto y el número de espiras en contacto con dicha superficie caliente, que se sequen dichas espiras de fibra gelificadas recogiendo de una forma continua la fibra seca.

6.- "Procedimiento para producir una fibra sintética partiendo de un producto termoplástico"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria y en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de sesenta hojas, escritas a máquina por una sola cara.

28 ABR. 1936

Madrid,

AMERICAN CYANAMID COMPANY.

J. GÓMEZ ACEDO Y MODEI
p. p. Firmado: F. Hernández Rula

326 582

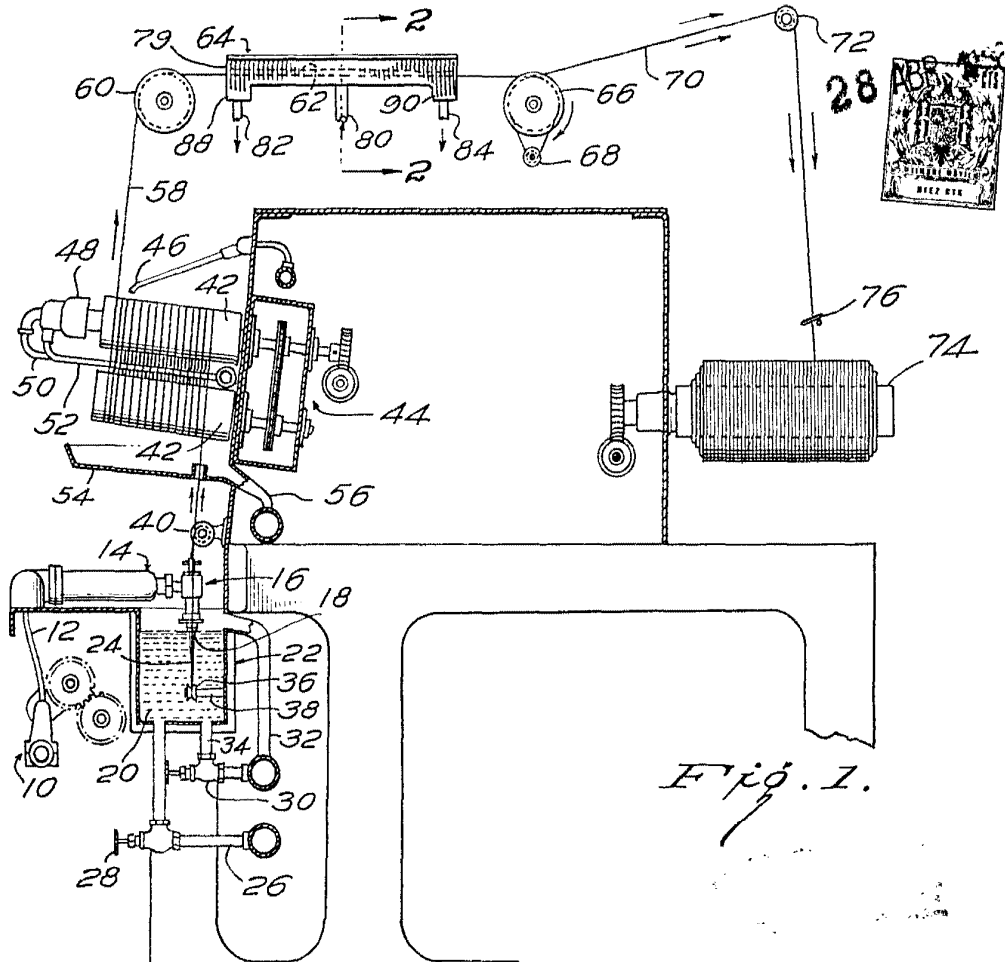
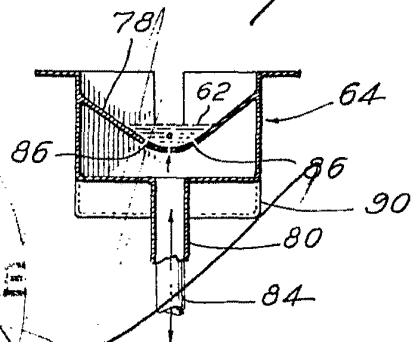


Fig. 1.

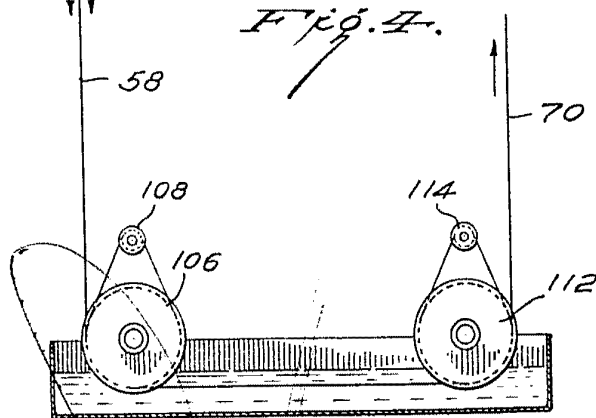
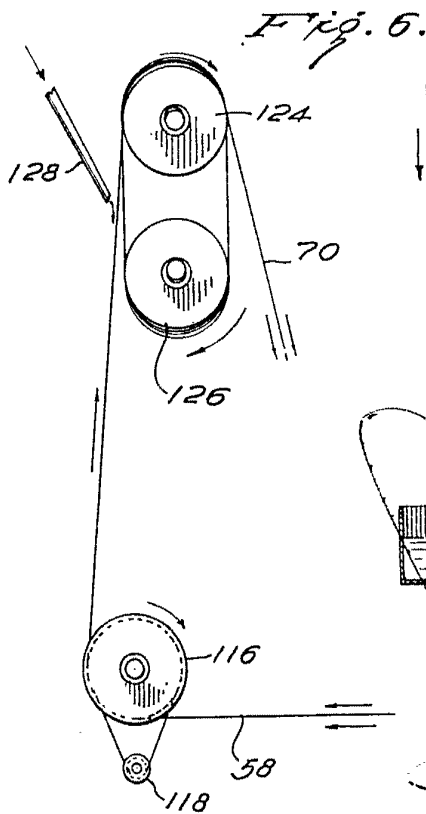
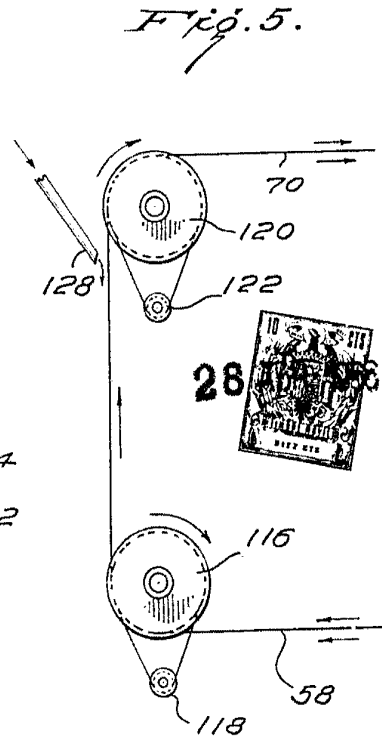
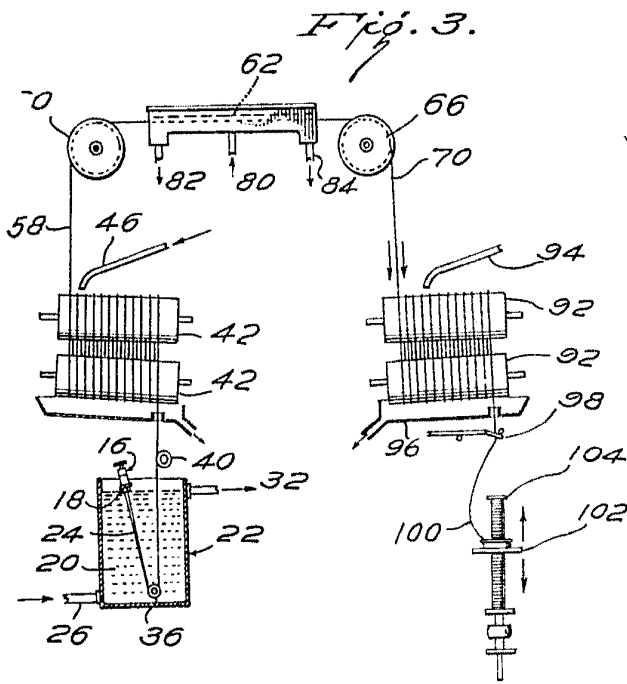
Fig. 2.



VARIABLE

Art. 28

GOVERNOR MODE.
P. D. Hernandez Ruiz



28 ABR. 1936

L. SCHEZ INVENTOR
P. P. FERRIS ATTORNEY