

326085

PATENTE DE INTRODUCCION

Your Case No. 12.993
=====



Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para la producción de fibras sintéticas a partir de poliacrilonitrilo".

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

Esta invención se relaciona con -
ciertas mejoras nuevas y útiles en el arte de producción de fibras sintéticas y otras estructuras configuradas (por ejemplo, varillas, tubos, barras, películas, láminas, etc.), y más particularmente con el ar

5.

326085

28AB



- te de producción de tales estructuras a partir de un producto de polimerización de acrilonitrilo, especialmente tal producto de polimerización que contenga una proporción mayor (es decir superior al 50%) en peso de acrilonitrilo combinado. Más particularmente aún, esta invención se relaciona con un método de formación de estructuras configuradas a partir de un producto de polimerización de acrilonitrilo, que comprende la extrusión de una solución acuosa de un producto de polimerización de acrilonitrilo que contenga - una proporción mayor (preferiblemente un 85% por lo menos) en peso de acrilonitrilo combinado, a través de un orificio configurado a un baño coagulante líquido que contenga del 3 al 25% aproximadamente (y más particularmente del 5 al 20% y específicamente el 10% aproximadamente), en peso, de cualquiera de los tiocianatos orgánicos o inorgánicos solubles en agua que produzcan iones elevadamente hidratados en una solución acuosa (por ejemplo tiocianato de guanidina y tiocianatos de guanidina sustituidos, tales como se describen en la patente número 2.533.224, de Cresswell; tiocianato sódico y los demás tiocianatos metálicos alcalinos; tiocianatos de calcio, de estroncio, bario, cinc, estano, plomo y otros tiocianatos metálicos solubles en agua; etc.). El producto de polimerización de acrilonitrilo se disuelve en una solución acuosa concentrada del mismo tiocianato soluble en agua que sea un componente del baño coagulante líquido antes mencionado, cuyo baño, en todos los casos, se encuentra a una temperatura no superior a +10°C, ventajosa
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



326085

mente no superior a $+5^{\circ}\text{C}$ y preferiblemente inferior a 0°C ó a 0°C aproximadamente en algunos casos, por ejemplo de -5 a 0°C aproximadamente.

La fibra estirable y gelificada u

5. otra estructura configurada que es precipitada en el baño coagulante líquido antes mencionado se lava luego preferiblemente por cualquier medio adecuado hasta que quede sustancialmente libre de tiocianato. La estructura lavada y configurada, por ejemplo en forma de fibra, es luego estirada en presencia de humedad y a una temperatura del orden de 70 a 110°C aproximadamente.

Se han sugerido hasta ahora varios

15. métodos de producción de filamentos, películas y otros artículos configurados a partir de acrilonitrilo polímero (acrilonitrilo homopolímero) y de copolímeros o interpolímeros de una proporción mayor de acrilonitrilo y una proporción menor de otro monómero o monómeros. Por ejemplo, en la patente estadounidense número 2.117.210, de Rein, se propone la disolución de poliacrilonitrilo en un compuesto amónico cuaternario tal como cloruro de bencil-piridinio y que la resultante solución se emplee en la producción de películas, hilos y otros cuerpos configurados a partir de aquélla. Asimismo, en la patente estadounidense número 2.140.921, de Rein, se propone que varios compuestos de polivinilo, incluyendo poliacrilonitrilo y copolímeros de acrilonitrilo, con otro compuesto de vinilo, sean disueltos en soluciones acuosas concentradas de sales inorgánicas (metálicas), por ejem

326085



- plo cloruros, bromuros, yoduros, tiocianatos, perclo
ratos y nitratos, y que las resultantes soluciones -
se empleen en la fabricación de hilos, películas, -
etc. En las patentes estadounidenses números 2.404.713
5. y 2.404.728 se describen varias soluciones disolven-
tes orgánicas de poliacrilonitrilo y copolímeros de
un 85% por lo menos en peso de acrilonitrilo con otro
monómero, e igualmente el uso de tales soluciones en
la formación de películas, filamentos, etc., de ellas.
10. En la mayoría de estas últimas patentes, se hace re-
ferencia a las mencionadas patentes de Rein, así co-
mo a las dificultades encontradas al intentarse la -
producción de filamentos útiles y otros artículos con
figurados a partir de las soluciones de poliacriloni-
15. trilo del tipo propuesto por Rein.
- La invención descrita y reivindicada en la copendiente solicitud de uno de nosotros -
(Arthur Cresswell) número 772.200, depositada el 4 -
de septiembre de 1.947, actualmente patente número -
20. 2.558.730, de fecha 3 de julio de 1.951, se basa en
el descubrimiento de la posibilidad de producir úti-
les películas, filamentos, hilos y otros artículos -
configurados a partir de productos de polimerización
de acrilonitrilo del tipo descrito en aquélla y en -
25. las patentes anteriormente mencionadas, así como más
adelante, precipitando o coagulando el producto de -
polimerización aproximadamente en su forma deseada a
partir de una solución coagulable en agua del mismo,
más particularmente una solución salina acuosa concen-
30. trada del tipo descrito por Rein en su patente número

326085



- 2.140.921, efectuándose la precipitación mediante con
tacto de la citada solución con un coagulante acuoso
frío, más particularmente agua sola, a una temperatu
ra que no exceda sustancialmente de $+10^{\circ}\text{C}$. Este cog
5. gulante es un material no disolvente del producto de
la polimerización, pero capaz de disolver el disolven
te en que se disuelve el citado producto. Sorprenden
temente, se observó que manteniendo la temperatura del
baño coagulante acuoso a $+10^{\circ}\text{C}$ ó por debajo de dicho
10. nivel, por ejemplo entre -15°C y $+10^{\circ}\text{C}$ y preferible
mente entre -15°C y $+5^{\circ}\text{C}$ aproximadamente, los geles
precipitados son en general claros o sustancialmente
claros, recios, dúctiles y, en forma de filamentos,
hilos u otras formas, pueden estirarse para orientar
15. las moléculas, incrementándose así la coherencia, re
sistencia tensil, solidez, elasticidad y mejorando -
de otro modo las propiedades del producto terminado.
En marcado contraste, si se emplean temperaturas ma
terialmente superiores a $+10^{\circ}\text{C}$, por ejemplo del orden
20. de 20 a 50°C ó más, los geles precipitados son en ge
neral turbios u opacos, débiles, friables, tienen po
ca o ninguna solidez o ductilidad y no están adapta
dos para estirarse a fin de orientar las moléculas y
mejorar así las propiedades del material secado.
25. La presente invención es una mejo
ra sobre la invención descrita y reivindicada en la
citada solicitud copendiente número 772.200, de Cres
swell e implica el uso de un nuevo baño coagulante -
líquido a baja temperatura en un nuevo y perfecciona
do método de producción de artículos configurados, -
30.

326085



1956

- por ejemplo, fibras, películas, etc., a partir de un producto de polimerización de acrilonitrilo disuelto en una solución acuosa concentrada de un tiocianato soluble en agua que produzca iones elevadamente hidratados en una solución acuosa por ejemplo tiocianato sódico o cálcico, etc.
- 5.

- Un objeto de la presente invención es la provisión de un baño coagulante y de un procedimiento de hilado mediante los cuales la recuperación del disolvente usado en la disolución del producto de polimerización de acrilonitrilo será más económica debido al hecho de que habrá menos agua que evaporar en la producción de una solución acuosa concentrada adecuada para su reutilización como disolvente para el acrilonitrilo polímero o copolímero.
- 10.
- 15.

- Otro objeto de la invención es la provisión de un procedimiento más económico, específicamente disminuyendo el grado de refrigeración requerido para enfriar el coagulante líquido, puesto que no hay agua de compensación que haya de refrigerarse, como ocurre cuando se emplea agua solamente como coagulante acuoso y una temperatura en el baño de 40,5°C, por ejemplo.
- 20.

- Otro objeto de la invención es la provisión de un nuevo baño coagulante líquido que puede emplearse eficiente y económicamente en un procedimiento de hilado en húmedo y en virtud del cual pueden obtenerse y mantenerse fácilmente temperaturas en el baño inferiores a 0°C, durante la operación de hilado.
- 25.
- 30.



1966

326085

Otros objetos de la invención resultarán evidentes para los expertos en el arte a medida que progrese la descripción de la invención.

5. Los objetos citados y otros son -
obtenibles mediante la práctica de la invención segui
damente descrita.

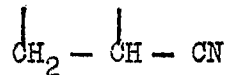
10. Los nuevos aspectos que son carac
terísticos de nuestra invención se exponen en las ad
juntas reivindicaciones. Sin embargo, la propia in-
vención se comprenderá mejor con referencia a la si
guiente descripción más detallada, considerada en re
lación con el adjunto dibujo, cuya única figura es -
una vista esquemática de una forma de aparato que -
puede emplearse en la práctica de la invención y que
15. es ilustrativa de la misma.

20. En la práctica de la presente in-
vención se emplean acrilonitrilo polímero y copolíme-
ros de acrilonitrilo que contengan una proporción ma
yor en peso de acrilonitrilo combinado, preferible-
mente los que contengan en sus moléculas un promedio
de por lo menos un 85% en peso aproximadamente de -
acrilonitrilo combinado. Estos productos de polime-
rización del acrilonitrilo se preparan por métodos -
bien conocidos de los expertos en el arte. Los acri
25. lonitrilos polímeros y copolímeros que se emplean -
en la práctica de nuestra invención pueden ser de cual
quier peso molecular adecuado, pero ordinariamente -
este peso (peso molecular medio) es del orden de -
15.000 a 300.000 (más particularmente de 35.000 a -
30. 300.000) o mayor y ventajosamente de 50.000 a 150.000



326085

- aproximadamente, calculado a partir de mediciones de viscosidad usando la ecuación de Staudinger (referencia: patente estadounidense número 2.404.713). La expresión "producto de polimerización de acrilonitrilo que contiene una proporción mayor en peso de acrilonitrilo combinado", tal como se emplea aquí y en las adjuntas reivindicaciones, significa un producto de polimerización (polímero, copolímero o interpolímero o mezcla de ellos) que contiene en sus moléculas una proporción mayor o preponderante (más del 50%) en peso, específicamente un promedio de por lo menos un 85% en peso aproximadamente de la unidad de acrilonitrilo, que se considera presente en la molécula polímera individual como grupo:



- o dicho, de otro modo, una proporción mayor, más particularmente del 85% aproximadamente, por lo menos, en peso, de la sustancia reactiva convertida y formando el producto de polimerización, es acrilonitrilo (acrilonitrilo combinado).
- Ejemplos ilustrativos de monómeros que pueden copolimerizarse o interpolimerizarse con acrilonitrilo para producir un material de polimerización (copolímero o interpolímero) que contenga en las moléculas polímeras una proporción mayor en peso de acrilonitrilo combinado, son compuestos que contienen un solo grupo $\text{CH}_2 = \text{C} <$, por ejemplo los ésteres vinilos y especialmente los de ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados, por ejemplo acetato de vi-

326085

28



- nilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, etc.; haluros de vinilo y vinilideno, por ejemplo los cloruros y fluoruros de vinilo y vinilideno; alcoholes de tipo alilo, por ejemplo alcohol alilo, alcohol metalilo y otros alcoholes monohídricos insaturados; ésteres alcohólicos monohídricos insaturados alilos, metalilo y otros, de ácidos monobásicos, por ejemplo acetatos alilos y metalilos, lauratos, cianuros, etc., alilos y metalilos; ácidos acrílicos y alacrílicos (por ejemplo, metacrílico, etacrílico, etc.) y ésteres y amidas de tales ácidos (por ejemplo acrilatos y metacrilatos metílicos, etílicos, propílicos, butílicos, etc., acrilamidas, metacrilamida, acrilamidas y metacrilamidas N-metílicas, N-etílicas, N-propílicas, N-butílicas, etc.); metacrilonitrilo, etacrilonitrilo y otros acrilonitrilos sustituidos con hidrocarburos; hidrocarburos alifáticos insaturados que contengan un solo grupo $CH_2 = C \text{ <}$, por ejemplo isobutileno, etc.; y otros numerosos compuestos vinilos, acrílicos y otros que contengan un solo grupo $CH_2 = C \text{ <}$ que sean copolimerizables con acrilonitrilo para producir copolímeros termoplásticos. También pueden copolimerizarse ésteres alquílicos de ácidos policarboxílicos alfa, beta-insaturados con acrilonitrilo para formar copolímeros que puedan emplearse en la práctica de la presente invención. Ejemplos de tales ésteres son los ésteres dimetílicos, dietílicos, dipropílicos, dibutílicos, etc., de ácidos maleico, fumárico, citracónico, etc.
5. metalilo y otros alcoholes monohídricos insaturados; ésteres alcohólicos monohídricos insaturados alilos, metalilo y otros, de ácidos monobásicos, por ejemplo acetatos alilos y metalilos, lauratos, cianuros, etc., alilos y metalilos; ácidos acrílicos y alacrílicos (por ejemplo, metacrílico, etacrílico, etc.) y ésteres y amidas de tales ácidos (por ejemplo acrilatos y metacrilatos metílicos, etílicos, propílicos, butílicos, etc., acrilamidas, metacrilamida, acrilamidas y metacrilamidas N-metílicas, N-etílicas, N-propílicas, N-butílicas, etc.); metacrilonitrilo, etacrilonitrilo y otros acrilonitrilos sustituidos con hidrocarburos; hidrocarburos alifáticos insaturados que contengan un solo grupo $CH_2 = C \text{ <}$, por ejemplo isobutileno, etc.; y otros numerosos compuestos vinilos, acrílicos y otros que contengan un solo grupo $CH_2 = C \text{ <}$ que sean copolimerizables con acrilonitrilo para producir copolímeros termoplásticos. También pueden copolimerizarse ésteres alquílicos de ácidos policarboxílicos alfa, beta-insaturados con acrilonitrilo para formar copolímeros que puedan emplearse en la práctica de la presente invención. Ejemplos de tales ésteres son los ésteres dimetílicos, dietílicos, dipropílicos, dibutílicos, etc., de ácidos maleico, fumárico, citracónico, etc.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
30. La solución hilable se prepara di

326085



ABR. 1966

solviendo el acrilonitrilo polímero o copolímero en una solución acuosa concentrada de un tiocianato orgánico o inorgánico soluble en agua, que produzca iones elevadamente hidratados en solución acuosa y que,

5. principalmente para simplificar el problema de la recuperación, sea del mismo tipo usado en el baño coagulante acuoso. En el primer párrafo de esta descripción se han indicado numerosos ejemplos de tales sales. La concentración del tiocianato soluble en agua

10. en ésta es en todos los casos suficientemente elevada para que la resultante solución disuelva al producto de polimerización de acrilonitrilo. La concentración de tiocianato en la mayoría de los casos es sustancialmente superior al 40% (por ejemplo del 45 al 50% o del 55 al 60%) del peso total de la solución de

15. tiocianato disuelto en agua, siendo el límite superior una solución saturada del tiocianato en agua.

Con referencia al dibujo, una solución en tiocianato de acrilonitrilo polímero o copolímero del tipo que se acaba de describir, cuya solución ha sido filtrada (si fuese necesario) y desaireada, se pasa bajo presión desde un depósito de suministro (no mostrado) a través del conducto 10 a un acoplador o colector 12 de hileras, que preferiblemente se diseña de tal manera que la solución pueda calentarse, por ejemplo por medio eléctrico u otro, antes de la extrusión a través de la hilera 14. En la figura 2 del dibujo que acompaña a la solicitud copendiente número 772.200, de Arthur Cresswell, depositada el 4 de septiembre de 1947, se muestra un adecuado

20.

25.

30.

326085



- diseño de acoplamiento de hilera que es calentado por medio eléctrico. Este conjunto de hilera se reivindica amplia y específicamente en la solicitud número 205.778, de Cresswell, depositada el 12 de enero de 1951, como división de la citada solicitud número 772.200, ahora abandonada. Otro adecuado diseño de conjunto de hilera que incluye un acoplamiento provisto de medios para calentar la solución hilable inmediatamente antes de la extrusión, se describe y reivindica en la solicitud copendiente de Arthur Cresswell número 201.823, depositada el 20 de diciembre de 1.950 y ahora abandonada.
- 5.
 - 10.

- El conjunto de hilera ilustrado, en el dibujo que acompaña a la presente solicitud es del tipo eléctricamente calentado, tal como se muestra en la figura 2 de la citada solicitud de Cresswell número 772.200. El dispositivo comprende un acoplamiento macho 16 en el que se encuentra anularmente espaciado un cartucho eléctricamente calentado provisto de hilos conductores 18. Este cartucho puede ajustarse ventajosamente en el acoplamiento macho 16 por medio de un tapón hermético a los líquidos. El cartucho eléctricamente calentado está colocado de tal manera que se proyecte más allá del extremo inferior del acoplamiento macho 16 y cerca o de hecho en el interior de la copa de la hilera 14, que está fijada por el acoplamiento hembra 20. La solución que se carga a través del conducto 10 pasa anularmente entre la pared exterior del cartucho y la pared interior del acoplamiento macho 16 y desde allí a través
- 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



326085

de la hilera 14.

Por la siguiente descripción se -
verá que en la versión preferida de la invención la
solución hilable se mantiene a elevada temperatura -
5. inmediatamente antes de su extrusión. La temperatu-
ra de la solución puede variarse según se desee o se
requiera, pero ordinariamente será del orden de 60 a
100°C. Calentando la solución inmediatamente antes
10. de la extrusión, su viscosidad es materialmente redu-
cida y se efectúa una sustancial reducción en la pre-
sión de operación. Además, incrementando la fluidez
de la solución en el punto de extrusión, se consiguen
mejores condiciones de operación, puesto que la supe-
rior temperatura de la solución hilable facilita la
15. retirada de los resultantes filamentos dilatados por
agua o gelificados, de la cara de la hilera a una ma-
yor velocidad cuando las demás condiciones son igua-
les. De este modo, la cantidad de fibra o hilo que
puede producirse con una unidad particular se incre-
20. menta.

El acoplamiento de hilera 12 pue-
de sostenerse por cualquier medio adecuado (no mos-
trado) por encima del baño coagulante o precipitador
líquido 22 contenido en el recipiente 24. El acopla-
25. miento se coloca preferiblemente de manera que solo
la cara de la hilera forma contacto con el baño coagu-
lante.

El baño 22 comprende una solución
acuosa que contiene del 3 al 25% aproximadamente en
30. peso de un tiocianato soluble en agua que produzca -



- iones elevadamente hidratados en solución acuosa. Anteriormente se han dado numerosos ejemplos de tales tiocianatos. Nosotros preferimos usar una solución acuosa que contenga del 3 al 25% en peso aproximadamente de tiocianato sódico o tiocianato cálcico. Desde un punto de vista práctico y para simplificar el problema de la recuperación, es deseable que el tiocianato empleado en la producción del baño coagulante líquido sea del mismo tipo empleado en la formación de la solución acuosa concentrada en que se disuelve el producto de la polimerización de acrilonitrilo.
- 5.
- 10.

- Al forzarse la solución hilable bajo presión a través de las aberturas de la hilera 14, se coagula o precipita en forma de filamentos sólidos, dilatados por agua o gelificados tras penetrar en el baño coagulante 22, que se mantiene a una temperatura no superior a +10°C por cualquier medio adecuado y preferiblemente a 0°C ó menos, por ejemplo entre -9 y -0,5°C. Usando tal baño coagulante, la coagulación tiene lugar de manera algo más gradual que cuando se emplea agua fría solamente como coagulante líquido, a igualdad de las demás condiciones, reduciéndose así al mínimo o evitándose la formación de un denso revestimiento sobre la superficie de los filamentos individuales tra el subsiguiente secado, con evidentes desventajas desde el punto de vista de facilidad de tejido, etc.
- 15.
- 20.
- 25.

- La solución de tiocianato que forma el baño 22 puede ser refrigerada o enfriada a la
- 30.

326085

28



- baja temperatura deseada y circulada a través del re
cipiente 24, introduciéndose por el conducto 28 y re
tirándose por el conducto 30. La máxima temperatura
del baño coagulante 22 es crítica, puesto que a tem-
peraturas materialmente superiores a 410°C la resul-
5. tante fibra gelificada no tiene suficiente solidez y
ductilidad, de manera que pueda estirarse adecuada-
mente a fin de orientar las moléculas a lo largo del
eje de la fibra. Se hará referencia a la citada co-
pendiente solicitud de Cresswell número 772.200, pa-
10. ra una explicación más completa acerca de la impor-
tancia de la temperatura del baño coagulante cuando
se produce una fibra sintética a partir de una solu-
ción hilable del tipo empleado en la práctica de la
presente invención.
15. La fibra coagulada en estado geli-
ficado se conduce a través del baño 22, que preferi-
blemente es del tipo circulatorio, por cualquier me-
dio adecuado. La fibra gelificada puede conducirse
a través del baño 22 simplemente con ayuda de una -
20. guía o polea 32, como se muestra en el adjunto dibujo.
La fibra gelificada 26 es luego preferiblemente lava-
da por cualquier medio adecuado hasta que se encuen-
tre sustancialmente libre de tiocianato. Así, la fi-
25. bra puede lavarse usando equipo tal como el mostrado
a título ilustrativo en el dibujo. Tal como se mues-
tra en éste, la fibra 26, después de salir del baño
coagulante líquido 22, pasa sobre la rueda o rodillo
giratorio 34 al agua de lavado 36 contenido en el re-
30. cipiente 38 y desde allí sobre el rodillo o polea de

326085



5. guía 40. El agua de lavado 36 se introduce en el recipiente 38 a través del conducto 42 y fluye al exterior de este recipiente a través del conducto 44. El agua de lavado puede encontrarse a cualquier temperatura adecuada que oscile, por ejemplo, entre ligeramente más de 0°C y 20 ó 30°C. En ciertos casos, por ejemplo cuando se emplea una solución que contenga una baja concentración (por ejemplo del 3 al 5%) de tiocianato y la fibra coagulada es retenida en esta solución durante un periodo relativamente largo, entonces el agua de lavado puede encontrarse a superiores temperaturas, del orden de 80 ó 90°C ó más.

10. Si ha de enfriarse el agua de lavado, el enfriamiento puede realizarse circulando agua refrigerada a través del recipiente 28 ó bien este último puede dotarse de adecuados serpentines refrigerantes, en virtud de los cuales el agua contenida o puesta en circulación a través de ellos mantendrá al recipiente a la baja temperatura deseada. Ordinariamente puede emplearse de modo satisfactorio agua a una temperatura comprendida entre 0°C y la temperatura ambiente (20 a 30°C) para lavar la fibra gelificada. Un método preferido de lavado de la fibra gelificada se efectúa sobre rodillos de lavado convergentes, mediante los cuales se avanzan a la fibra por una trayectoria helicoidal sobre los rodillos mientras se aplica un chorro o chorros de agua a la fibra en avance. Tal método de lavado se describe, por ejemplo, en la copendiente solicitud de Arthur Cresswell número 73.078, depositada el 27 de enero de 1949, ac

326085⁻¹⁶⁻



5. tualmente patente número 2.558.731, de fecha 3 de julio de 1951, así como en la copendiente solicitud de Arthur Cresswell e Irvin Wizon, número 97.786, depositada el 8 de junio de 1949, actualmente patente nº 2.558.733 de fecha 3 de julio de 1.951.

10. Con adicional referencia al dibujo, la fibra lavada 46, después de salir del baño de agua de lavado 36, para sobre la rueda o rodillo giratorio 48 y el rodillo auxiliar 50, siendo envuelta una o más veces (por ejemplo 2 ó 3 veces) alrededor de cada uno de ellos, a través del medio líquido acuoso caliente 52, por ejemplo agua caliente, contenido en el recipiente de estirado 54, y desde allí sobre el rodillo 56 y el rodillo auxiliar 58, alrededor de cada uno de los cuales se enrolla la fibra una o más veces (por ejemplo 2 ó 3). El rodillo 56 se hace girar a una velocidad periférica superior a la del rodillo 48; en otras palabras, la velocidad superficial del rodillo 56 es tal que la relación de velocidades entre los rodillos 48 y 56 sea proporcional al estirado que se desea aplicar a la fibra a su paso a través del medio líquido acuoso caliente 40, que penetra en el recipiente de estirado 54 a través del conducto 60 y sale a través de los conductos 62. Un tipo de recipiente de estirado que es adecuado para su empleo se describe y reivindica en la solicitud copendiente de Arthur Cresswell número 146.880, depositada el 28 de febrero de 1.950, actualmente patente nº 2.558.734, de fecha 3 de julio de 1.951.

30. Después de salir del rodillo 56,



la fibra estirada u orientada y gelificada 64 puede recogerse con otras fibras producidas por otras unidades de hilado en forma de estopa, que seguidamente se corta en fibras cortas y ulteriormente se trata -

5. para producir una fibra corta rizada, por ejemplo como se describe en la solicitud copendiente de Arthur Cresswell nº 87.592, depositada el 15 de abril de - 1949, actualmente patente nº 2.558.738, de fecha 3 - de julio de 1951, o por cualquier otro medio adecuado.

10. Cuando ha de producirse un hilo de filamentos - continuos, las subsiguientes operaciones de tratamiento se efectúan preferiblemente como se describe, por ejemplo, en la citada solicitud copendiente de Arthur Cresswell e Irvin Wison nº 97.786.

15. A fin de que los expertos en el arte puedan comprender mejor el modo de practicar la presente invención, se ofrecen los siguientes ejemplos a título ilustrativo y no limitativo. Todas las partes y porcentajes son en peso.

20. EJEMPLO I

Este ejemplo ilustra el uso, de un baño coagulante líquido que comprende una solución acuosa que contiene aproximadamente un 10% de tiocianato sódico.

25. Se enfrió en un turbomezclador a 9°C, una solución de 36,42 kgs de tiocianato acuoso sódico al 55,9% y 2,06 kg de agua. El aire situado por encima de la solución fué desplazado con nitrógeno y se añadieron 6,25 kg de copolímero de acrilonitrilo-acrilato de metilo húmedo (34,5% de agua) en -

30.

326085



- la solución durante un periodo de 1 minuto por medio de un alimentador Syntron mientras se agitaba rápidamente la solución (el copolímero se produjo mediante polimerización en una solución acuosa de una mezcla
5. del 95% de acrilonitrilo y el 5% de acrilato de metilo; la viscosidad cinemática de una solución de 1 g del copolímero seco en 100 ml. de solución acuosa al 60% de tiocianato sódico era de 21,4 centipoises, -
10. que corresponde a un peso molecular medio para el copolímero de 75.000 aproximadamente). Después de haberse añadido todo el copolímero, se regó de nuevo - el mezclador con nitrógeno y volvió a cerrarse herméticamente. El mezclado se efectuó a velocidad lenta durante 24 horas, a temperatura ambiente. La resultante solución de copolímero fué luego filtrada en -
15. una prensa de placa y armazón a un ritmo de flujo de 1,09 galones por pié cuadrado por hora. La solución filtrada fué almacenada bajo vacío hasta quedar libre de burbujas. La solución contenía un 48,7% de tiocianato sódico y un 9,16% de copolímero. Su viscosidad,
20. determinada mediante medición del tiempo requerido para que una bola Monel, de un cuarto de pulgada de diámetro y de 0,142 g de peso cayese a través de una columna de 20 cm de la solución mantenida a 61°C, fué
25. de 17 segundos.

La anterior solución fué hilada - en forma de fibra mediante extrusión continua de la misma a través de una hilera de 40 orificios de 90 - micras de diámetro, en un baño coagulante que comprendía una solución acuosa que contenía aproximadamente

30.



326085

- un 10% de tiocianato sódico. El baño coagulante fué enfriado y mantenido a una temperatura de -2°C . La solución hilable fué calentada en un conjunto de hileras inmediatamente antes de su extrusión, a $75-80^{\circ}\text{C}$ -
5. aproximadamente, por medio de una porción calentada dentro del conjunto. Los filamentos gelificados fueron conducidos descendentemente en cuatro pulgadas a un rodillo sumergido y luego de nuevo a la superficie del baño coagulante, después de lo cual el hilo gelificado y sin estirar fué lavado hasta quedar sustancialmente libre de tiocianato sódico. Más particularmente, el lavado se efectuó conduciendo el hilo gelificado a un par de rodillos de lavado inclinados que convergían ligeramente entre sí, de manera que -
10. el hilo avanzase en una trayectoria helicoidal desde el extremo de entrada hasta el extremo de retirada. Sobre estos rodillos de lavado, pudieron acumularse 37 pies de hilo gelificado en forma de hélices en -
15. avance. Al avanzar las hélices a lo largo de los rodillos, el hilo se lavó con agua enfriada a 0°C aproximadamente. El hilo gelificado y lavado fué estirado al 852% en agua calentada a 99°C , después de lo -
20. cual se trató con una solución al 2% de la sal diguanidínica de sulfosuccinato octadecílico como acabado antiestático. Después de este tratamiento, el hilo fué continuamente secado, retraído por calor al 8,1% mediante paso del mismo, mientras se encontraba en -
25. estado relajado y libre de contracción lineal, a través de una ranura calentada a 550°C aproximadamente, siendo retorcido luego con anilla a una velocidad de
- 30.

326085



5: 64 a 66 m por minuto. Las propiedades del hilo de -
denier 78,5 formado de esta manera, fueron las siguien-
tes: Tenacidad, en gramos por denier, 4,83 en seco;
4,71 en húmedo; 2,47 de lazada y 2,48 de nudo. Alar-
gamiento, 13% en seco y 13,5% en húmedo.

EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra el uso de un
baño coagulante líquido que comprende una solución -
acuosa que contiene aproximadamente un 10% de tiocia-
nato cálcico.

10.

Se enfrió en un turbomezclador a
9°C una solución de 36,40 kg de tiocianato cálcico -
acuoso al 55,9% y 3,72 kg de agua. El aire situado
por encima de la solución fué desplazado con nitróge-
no y se añadieron a la solución 4,88 kg de copolíme-

15:

ro de acrilonitrilo-acrilato de metilo húmedo del ti-
po descrito bajo el ejemplo 1, disolviéndose, filtrán-
dose y almacenándose de igual manera a la descrita en
dicho ejemplo. La solución contenía un 48,5% de tio-
cianato cálcico y un 7,38% de copolímero. Su viscosi-
dad, determinada como se describe en el ejemplo 1, -
era de 18,8 segundos.

20.

La anterior solución fué hilada en
forma de fibra de manera esencialmente igual a la ex-
puesta en el anterior ejemplo, con la excepción de -
que la solución fué continuamente extrusionada, a tra-
vés de la hilera, en un baño coagulante que compren-
día una solución acuosa conteniendo aproximadamente
un 10% de tiocianato cálcico, el hilo lavado y gelifi-
cado fué estirado al 855% en agua a 99°C y el porcen-

25:

30:

326085



- taje a que se contrajo por calor la fibra secada fué del 6,4%. Las propiedades del hilo de denier 80,3, hilado de esta manera, fueron como sigue: Tenacidad, en gramos por denier, 5,12 en seco; 4,85 en húmedo; 5. 2,55 de lazada y 2,43 de nudo; alargamiento, 13,5% en seco y 12,5% en húmedo.

EJEMPLO 3

- Este ejemplo ilustra el uso de un baño coagulante líquido que comprende una solución acuosa que contiene aproximadamente 20% de tiocianato cálcico.
- 10.

- Se enfrió en un turbomezclador a 10°C una solución de 41,5 kg de tiocianato cálcico - acuoso al 54,5% y un kg de agua. El aire situado por encima de la solución fue desplazado con nitrógeno - y se añadieron a la solución 7,5 kg de copolímero húmedo (53,3% de agua) de acrilonitrilo-acrilato de metilo, del tipo descrito en el ejemplo 1, durante un periodo de un minuto, por medio de un alimentador - Syntron mientras la solución se agitaba rápidamente.
- 15.
- 20.
- El mezclador fué de nuevo regado con nitrógeno y vuelto a sellar herméticamente. El mezclado se efectuó a una escasa velocidad durante 16 horas a 45°C. La resultante solución de copolímero fué luego filtrada a 45°C en una prensa de placa y armazón. La solución filtrada fué almacenada bajo vacío hasta quedar libre de burbujas. Contenía un 6,55% de copolímero y su viscosidad (determinada como se describe en el ejemplo 1) era de 23,4 segundos.
- 25.

30. La anterior solución fué hilada en

326085



forma de fibre esencialmente como se describe en el ejemplo 1, con la siguientes excepciones: Se empleó una hilera de 40 orificios de 120 micras de diámetro y la solución fué continuamente extrusionada, a través de la hilera, en un baño coagulante que comprendía una solución acuosa que contenía aproximadamente un 20% de tiocianato cálcico. Asimismo, el hilo lavado y gelificado fué estirado a un 600% en agua a 99°C y el hilo continuamente secado fué contraído por calor al 11% pasándolo, en estado relajado y libre de contracción lineal, a través de una ranura calentada a 700°C aproximadamente. Las propiedades del hilo de denier 114 formado de esta manera, fueron las siguientes: Tenacidad, en gramos por denier, 3,29 en seco; 3,38 en húmedo; 2.04 de lazada y 2.06 de nudo; alargamiento, 14% en peso y 16% en húmedo. Como en los anteriores ejemplos, el hilo tratado por calor fué conducido directamente desde un rodillo de relajación a un torcedor de anilla para su torsión y continua acumulación (en este caso a 16 m por minuto) sobre un carrete o bobina de recogida. En este ejemplo particular se insertaron aproximadamente 10,0 vueltas por pulgada de torsión en S en el hilo mientras se recogía de modo continuo.

25. EJEMPLO 4

Este ejemplo ilustra el uso de un baño coagulante líquido que comprende una solución acuosa que contiene del 3 al 5% de tiocianato cálcico.

30. Se ajustó a un pH de 6,2 una solu

326085



- ción de 6,2 kg de tiocianato cálcico acuoso al 54,6% y 198 g de agua. Se añadió a esta solución acuosa - de tiocianato cálcico, con enfriamiento, una suspensión de 525 g de copolímero seco de acrilonitrilo-acrilato de metilo en 775 g de agua (el copolímero se produjo mediante polimerización en una solución acuosa de una mezcla de un 95% de acrilonitrilo y un 5% de acrilato de metilo, la viscosidad cinemática de una solución de 1 gramo del copolímero seco en 100 ml. de solución acuosa al 60% de tiocianato sódico, fué de 23,6 centipoises, que corresponde a un peso molecular medio para el copolímero de 83.000 aproximadamente). La carga fué mezclada durante unas 16 horas a temperatura ambiente, después de lo cual se calentó a 45°C y se filtró a esta temperatura en una prensa de placa y armazón. La solución filtrada fué almacenada bajo vacío hasta quedar libre de burbujas. El análisis de la solución después de reposar durante 11 días a temperatura ambiente, mostró que contenía un 7,12 % de copolímero y su viscosidad (determinada como se describe en el ejemplo 1) fué de 27,6 segundos.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- La anterior solución fué hilada en forma de fibra de modo continuo extrusionándola a través de una hilera de 40 orificios de 200 micras de diámetro, en un baño coagulante acuoso consistente en una solución acuosa que contenía del 3 al 5% de tiocianato cálcico. El baño coagulante fué enfriado y mantenido a una temperatura comprendida entre -1 y -0,5°C aproximadamente. La solución hilable fué calentada inmediatamente antes de la extrusión como se
- 25.
- 30.

326085

- 24 -



- describe en el ejemplo 1. La fibra coagulada fué pa
sada alternativamente a través del baño a 2,24 m por
minuto mediante un rodillo sumergido y accionado por
energía, situado en un extremo del baño, y un conjun
5. to de rodillos de libre rotación situado en el otro
extremo. El desplazamiento total por el baño de la
fibra o hilo gelificado fué de 120 pulgadas aproxima
damente. La fibra hilada se condujo al exterior del
baño coagulante sobre rodillos de guía y sobre un ro
10. dillo accionado A a través de un recipiente que conte
nía agua calentada a 99°C aproximadamente. La fibra
fué estirada al 880% en este agua caliente conducién
dola sobre un segundo rodillo accionado B, cuya velo
15. cidad periférica era mayor que la del rodillo A. Des
pués de aplicar una composición líquida que contenía
un agente antiestático, la fibra estirada fué secada
continuamente. El hilo seco fué contraído por calor
al 9% pasándolo en estado relajado y libre de contrac
ción lineal, a través de una ranura calentada a 550°C
20. aproximadamente y luego fué retorcida con anilla a
17,6 m por minuto. Las propiedades del hilo de de
nier 92 producido de esta manera fueron las siguien
tes: Tenacidad, en gramos por denier, 3,72 en seco y
3,80 en húmedo; alargamiento en seco, 16%.

25.

EJEMPLO 5

Este ejemplo ilustra el uso de un
baño coagulante líquido que comprende una solución -
acuosa que contiene un 25% de tiocianato cálcico.

30. Se diluyó una solución de 5.896 g
de solución acuosa de tiocianato cálcico al 54,5% con



- 614 g de agua y la resultante solución se ajustó a un pH de 7,0 con ácido clorhídrico. Se disolvieron 405 g de copolímero seco de acrilonitrilo-acrilato de metilo en 5.380 g de la anterior solución de tiocianato cálcico (el copolímero se produjo mediante polimerización en una solución acuosa de una mezcla del 95% de acrilonitrilo y el 5% de acrilato de metilo; la viscosidad cinemática de una solución de 1 gramo del copolímero seco en 100 ml de solución acuosa al 60% de tiocianato sódico, fué de 30,1 centipoises).
5. Después de la filtración y desaireación, el análisis de la solución mostró que contenía un 6,77% de copolímero. Su viscosidad, determinada como se describe en el ejemplo 1, era de 37,2 segundos.
10. La anterior solución fué extrusionada a través de una hilera de 40 orificios de 90 micras de diámetro, en una solución acuosa al 25% de tiocianato cálcico mantenida a una temperatura de 42°C aproximadamente. La solución fué extrusionada a razón de 3.384 cm por minuto. Se acumuló fácilmente un haz completo de filamentos y se retiró de la cara de la hilera a una velocidad de 6,75 m por minuto. El haz fué fácilmente lavado con agua para separar el exceso de tiocianato.
15. EJEMPLO 6
20. Este ejemplo ilustra los resultados obtenidos cuando se trata de utilizar un baño coagulante líquido que comprende una solución acuosa que contiene un tiocianato soluble en agua en una concentración sustancialmente superior al 25% y más par
25. EJEMPLO 6
30. Este ejemplo ilustra los resultados obtenidos cuando se trata de utilizar un baño coagulante líquido que comprende una solución acuosa que contiene un tiocianato soluble en agua en una concentración sustancialmente superior al 25% y más par

326085

28 AB



ticularmente en una solución del 30 al 40% de tiocianato cálcico.

- La solución hilable empleada en este ejemplo fué la misma del ejemplo 5. Al extrusio-
5. narse esta solución a través de una hilera de 40 orificios de 90 micras de diámetro, en una solución acuosa al 30% de tiocianato cálcico mantenida a 4°C aproximadamente, la coagulación fué tan lenta que no pudo recogerse un haz completo de filamentos, demostrando que el uso de un baño coagulante acuoso que contenga un 30% de tiocianato cálcico no es práctico o factible. Cuando la misma solución fué análogamente extrusionada en una solución acuosa al 40% de tiocianato cálcico mantenida a 4°C aproximadamente, no se -
10. produjo ninguna coagulación en absoluto.
- 15.

- Los expertos en el arte comprenderán naturalmente que nuestra invención no se limita a los baños coagulantes específicos descritos en los anteriores ejemplos ilustrativos. Así, en lugar de
20. usar un baño coagulante líquido que comprenda una solución acuosa de tiocianato cálcico o sódico en una concentración del 3 al 25% aproximadamente en peso, podemos usar soluciones acuosas concentradas de cualquier otro tiocianato soluble en agua en las proporciones anteriormente mencionadas. Anteriormente se
25. han indicado numerosos ejemplos de tiocianatos solubles en agua.

- Igualmente, los expertos en el arte comprenderán que nuestra invención no se limita -
30. al específico producto de polimerización, concreta-



326085

- mente un copolímero de acrilonitrilo y acrilato de metilo, que se indica en los ejemplos ilustrativos. - Así, en lugar de este copolímero particular, podemos usar acrilonitrilo homopolímero o cualquier otro copolímero, más particularmente un copolímero termoplástico de una proporción mayor de acrilonitrilo y una proporción menor de otro monómero o monómeros, de los cuales se han dado también numerosos ejemplos anteriormente. Además, no nos limitamos a las particulares
5. proporciones de monómeros copolimerizables indicadas en los ejemplos. Por ejemplo, en lugar de usar acrilonitrilo y acrilato de metilo en una relación ponderal del 95% del primero y el 5% del último en la formación del copolímero o interpolímero, podemos usar
10. esos y otros ingredientes copolimerizables que incluyen acrilonitrilo en otras diversas proporciones, - por ejemplo en una relación ponderal del 55 al 99% - aproximadamente de acrilonitrilo por el 45 al 1% aproximadamente de acrilato de metilo, acrilamida u otro
15. monómero o monómeros copolimerizables, y más particularmente, en peso, del 85 al 95% aproximadamente de acrilonitrilo y del 15 al 5% aproximadamente de acrilato de metilo u otro monómero o monómeros copolimerizables.
- 20.
25. La presente invención proporciona numerosas ventajas prácticas, especialmente en comparación con el uso de agua solamente como baño coagulante líquido. Específicamente, la recuperación del disolvente empleado en la disolución del producto de
30. polimerización de acrilonitrilo es más económica de-

326085²⁸



bido al hecho de que hay menos agua que evaporar en la producción de una solución acuosa concentrada adecuada para su reutilización como disolvente del acrilonitrilo polímero o copolímero. Otra notable ventaja resulta del hecho de que el grado de refrigeración requerido para enfriar el coagulante líquido es materialmente disminuído, puesto que no hay agua de compensación que haya de refrigerarse, como ocurre cuando se usa agua sóloamente como coagulante acuoso y una temperatura en el baño de 40,5°C, por ejemplo. Disminuyendo así el grado de refrigeración requerido, el procedimiento se hace más económico.

Otra ventaja que deriva de la invención es el hecho de que el tiocianato reduce el punto de congelación del baño coagulante y por consiguiente permite el uso de temperaturas inferiores a las que pueden obtenerse con agua sóloamente. Otra ventaja valiosa e inevidente de la invención consiste en que el uso de nuestro baño coagulante tiene por resultado una precipitación o coagulación más gradual de la solución hilable respecto a lo que es posible con agua fría sóloamente (a igualdad de otras condiciones), reduciéndose así al mínimo o evitándose la formación de una capa superficial densa cuando la fibra gelificada es ulteriormente secada. Tal capa superficial densa presenta evidentes desventajas desde el punto de vista de la facilidad de teñido y falta de uniformidad en la estructura de la fibra.

El término "fibra", tal como se usa genéricamente aquí y en las adjuntas reivindicaciones,

326085^{28A}



pretende incluir en su significado tanto mo-
tos como multifilamentos.

N O T A

5. Descrita suficientemente la natu-
raleza del invento, así como la manera de realizarlo
en la práctica, debe hacerse constar que las disposi-
ciones anteriormente indicadas son susceptibles de -
modificaciones de detalle en cuanto no alteren su -
principio fundamental, siendo lo que constituye la -
10. esencia del referido invento y por lo que se solici-
ta Patente de Introducción por 10 años en España so-
bre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE FIBRAS SIN-
TETICAS A PARTIR DE POLIACRILONITRILLO"; caracterizán-
dose por lo siguiente:

15. 1ª.- Procedimiento para la produc-
ción de fibras sintéticas a partir de poliacriloni-
trilo, caracterizado porque comprende la extrusión -
de una solución acuosa de un producto de polimeriza-
ción de acrilonitrilo que contiene una proporción ele-
20. vada, en peso, de acrilonitrilo combinado, a través
de un orificio configurado, a un baño coagulante lí-
quido que comprende una solución acuosa que contiene
del 3 al 25% aproximadamente en peso de un tiociana-
25. to soluble en agua que produzca iones elevadamente -
hidratados en una solución acuosa, estando dicho baño
coagulante a una temperatura comprendida entre 0 y -
+10°C y disolviéndose el citado producto de polimeri-
zación de acrilonitrilo en una solución acuosa con-
30. centrada del mismo tiocianato soluble en agua, que -
es un componente del mencionado baño coagulante líqui-
do.

326085 28



- 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto de - polimerización de acrilonitrilo contiene por lo menos un 85% en peso de acrilonitrilo combinado.
5. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tiocianato soluble en agua es tiocianato sódico.
10. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tiocianato soluble en agua es tiocianato cálcico.
- 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el baño coagulante líquido está a una temperatura no superior a 0°C aproximadamente.
15. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el baño coagulante líquido comprende una solución acuosa que contiene del 5 al 20% aproximadamente en peso de un tiocianato soluble en agua que produce iones elevadamente hidratados en una solución acuosa.
20. 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la fibra gelificada estirable obtenida, se lava, una vez precipitada en el citado baño coagulante líquido, hasta que -
25. quede sustancialmente libre de tiocianato, y estirándose la fibra lavada y gelificada en presencia de humedad y a una temperatura del orden de 70 a 110°C - aproximadamente.
30. 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el baño coagulante

326085



te líquido comprende una solución acuosa que contiene aproximadamente un 10% en peso de tiocianato sódico.

- 9^a.- Procedimiento para la producción de fibras sintéticas a partir de poliacrilonitrilo; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria y en los adjuntos dibujos.
- 5.

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

Madrid,

28 ABR. 1966

AMERICAN OXYGENATED COMPANY,

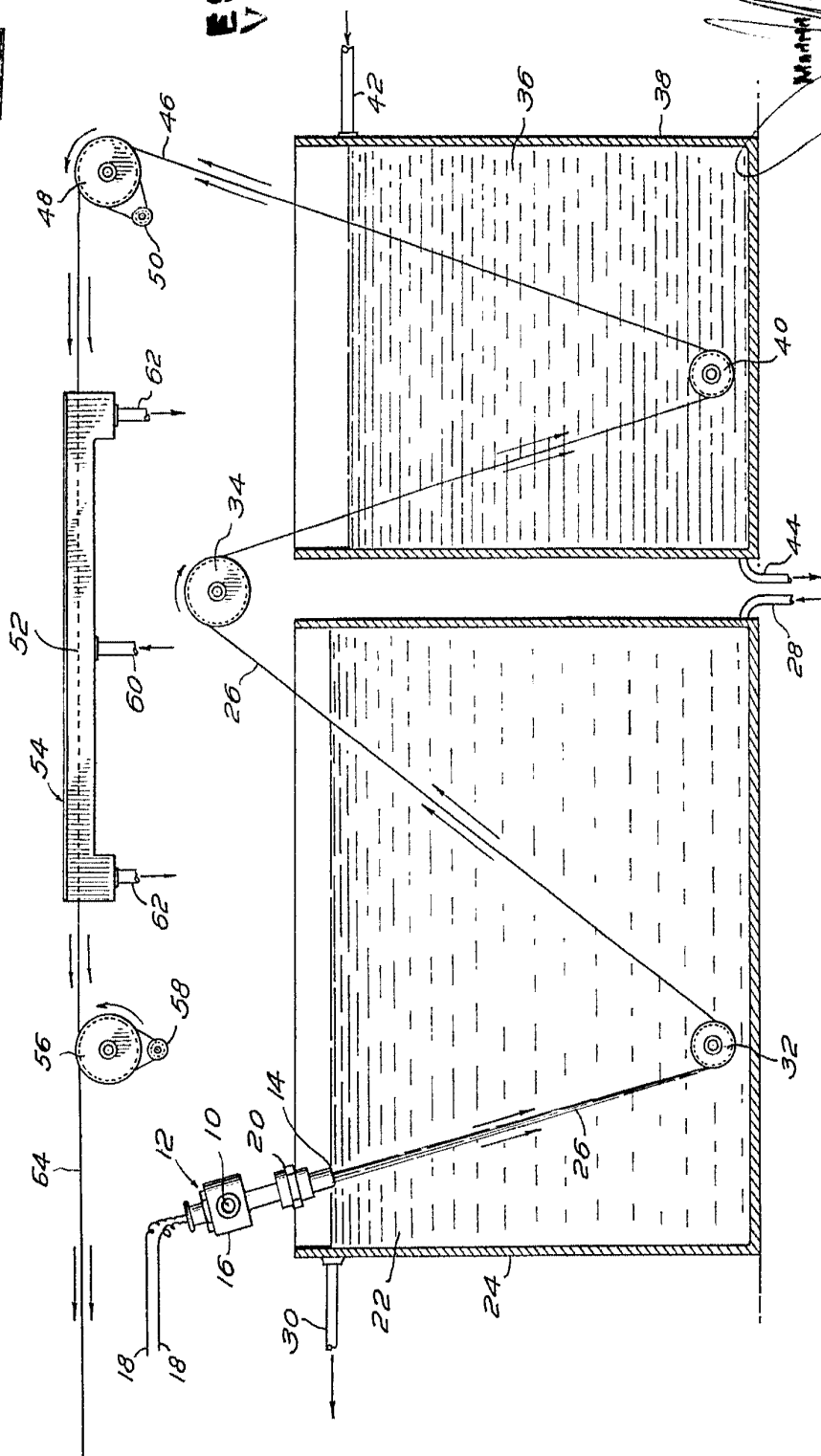
J. GÓMEZ ACEBO Y MODEY

P. F. Firmado: F. Hernández Ruiz

326085

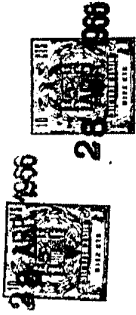
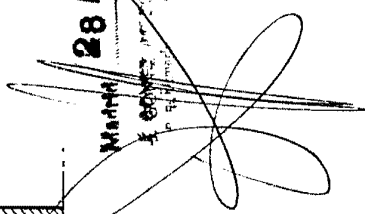
326085

ESCALA VARIABLE

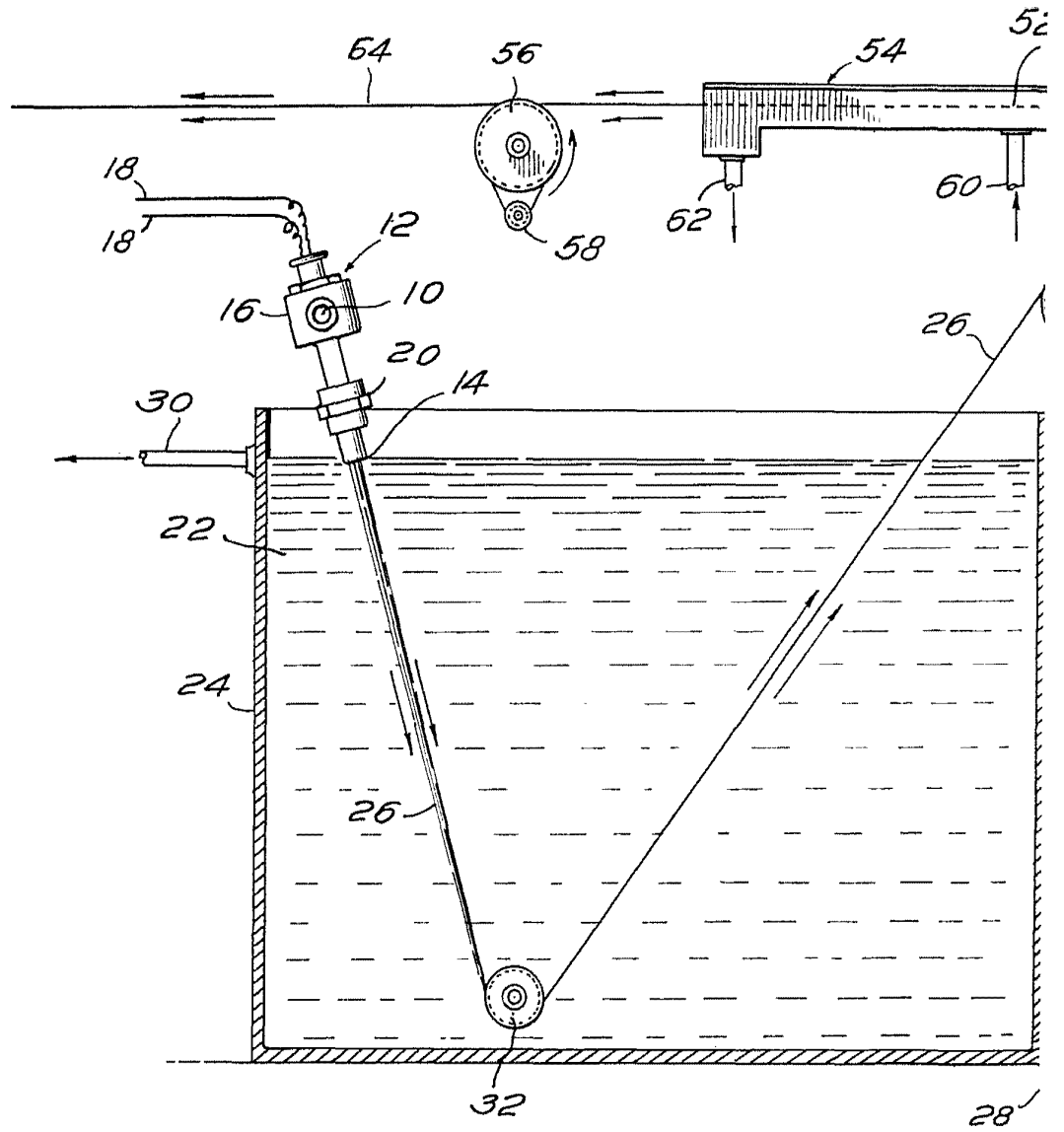


28 ABR. 1966

MADRID
E. GONZALEZ Y CA
INGENIEROS



3,260,885

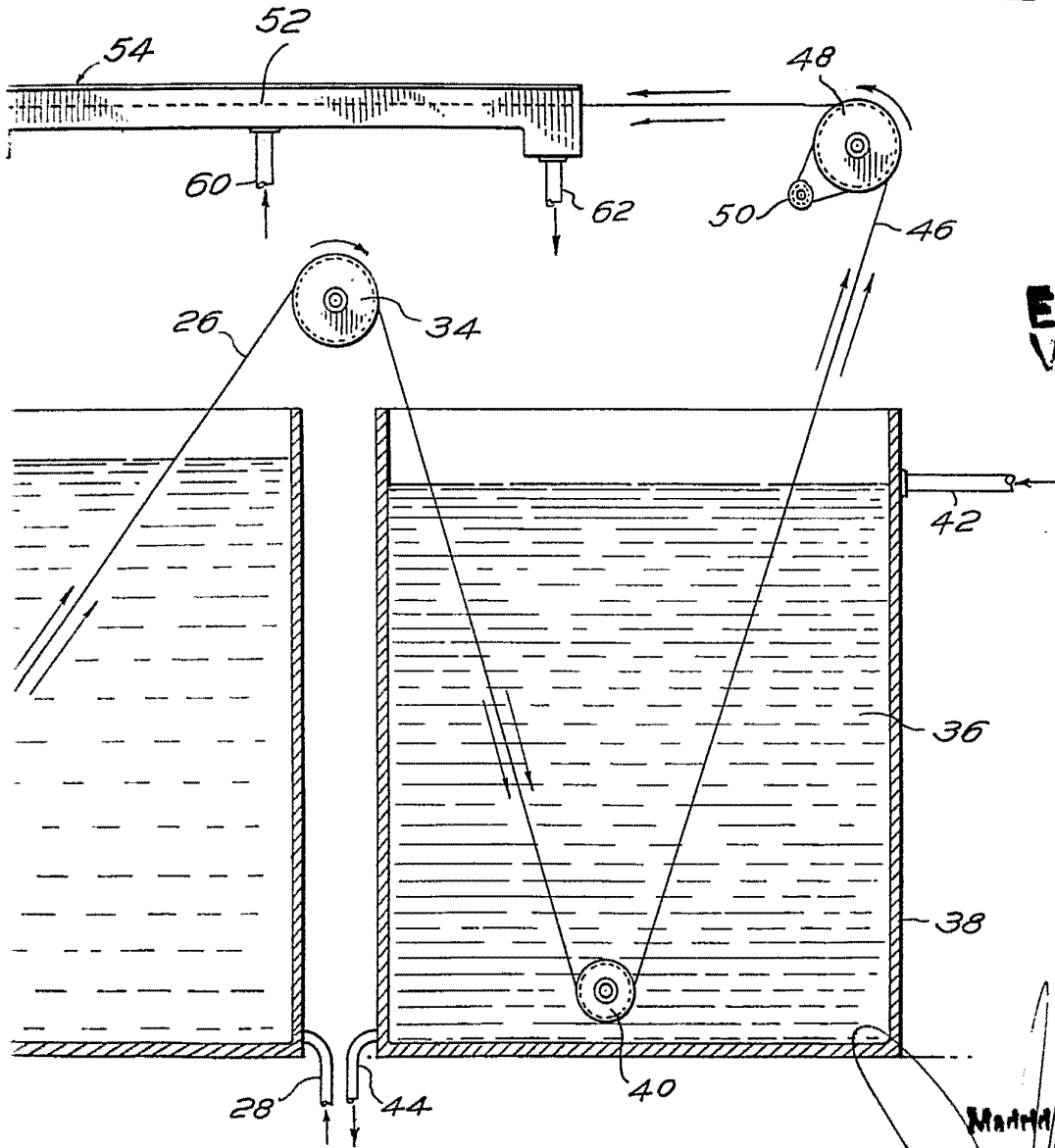


326085

28 ABR 1966

28 ABR 1966

28 ABR 1966



ESCALA VARIABLE

Madrid 28 ABR. 1966

GOMEZ ACEDO Y MODESTO

[Handwritten signature]