

PATENTE DE INTRODUCCION

Your Case No. 11.727
=====

326 143

326143

Memoria Descriptiva

29 ABR



sobre:

"Procedimiento continuo para la producción de una -
fibra sintética ondulada".

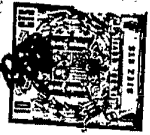
- - - - -

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

- - - - -

Esta patente se refiere a la pro-
ducción de una fibra textil, y más concretamente de
una fibra textil sintética con ondulación natural (di-
ferente de la producida por medios mecánicos), obte-
5. nida a partir de polímeros y copolímeros de acriloni

326143



trilo. Especialmente esta patente se refiere a la -
producción de una fibra sintética ondulada a partir
de un producto de polimerización de acrilonitrilo que
contiene en sus moléculas no menos de 85% en peso de
5. acrilonitrilo (combinado).

Se han sugerido diversos métodos
de producción de filamentos, películas y otros artícu
los configurados de acrilonitrilo (polimérico) y de
copolímeros e interpolímeros con una proporción mayor
10. de acrilonitrilo y otra proporción menor de uno o va
rios monómeros distintos. Por ejemplo, se ha propues
to disolver poliacrilonitrilo en un compuesto de amo
nio cuaternario, como cloruro de bencilpiridinio, y
emplear la solución resultante para hacer películas,
15. hilos y otros cuerpos configurados. Asimismo, se ha
propuesto disolver diversos compuestos de polivinilo,
incluidos poliacrilonitrilo y copolímeros de éste, -
con otros compuestos de vinilo, en soluciones acuosas
concentradas de sales inorgánicas (metálicas), por -
20. ejemplo, cloruros, bromuros, yoduros, tiocianatos, -
percloratos y nitratos, y utilizar las soluciones re
sultantes para fabricar hilos, películas, etc. se co
nocen ya diversas soluciones disolventes orgánicas -
de poliacrilonitrilo y copolímeros con no menos de -
25. 85% en peso de acrilonitrilo con otro monómero, así
como el empleo de tales soluciones para formar pelí
culas, filamentos, etc., también son conocidas las -
dificultades que se han encontrado al intentar la -
producción de filamentos útiles y otros artículos -
30. configurados a partir de dichas soluciones de polia-

326143

29



acrilonitrilo.

- Es conocido el procedimiento para obtener películas, filamentos, hilos y otros artículos configurados útiles, capaces de teñirse, a partir de productos de polimerización de acrilonitrilo, de la clase que se describe más adelante, precipitando o coagulando el producto de polimerización, aproximadamente en su forma prevista, en una solución del mismo coagulable en agua, cuya precipitación se efectúa poniendo dicha solución en contacto con un coagulante líquido frío que contenga agua, más concretamente a temperatura no muy superior a $+10^{\circ}\text{C}$. Este coagulante no disuelve el producto de polimerización, pero sí el disolvente en que tal producto está disuelto.
5. Se ha comprobado con sorpresa que manteniendo la temperatura del baño coagulante acuoso a $+10^{\circ}\text{C}$ o menos, por ejemplo, entre -15°C y $+10^{\circ}\text{C}$, y con preferencia entre unos -15° y $+5^{\circ}\text{C}$, los geles precipitados suelen ser claros o casi claros, tenaces, dúctiles, y en forma de filamento, hilo o en otra forma, pueden ser estirados para orientar las moléculas, aumentando así la coherencia, resistencia a la tracción, tenacidad, elasticidad, y mejorando de otro modo las propiedades del producto terminado. En marcado contraste, si se emplean temperaturas del orden de 20° a 50°C o más altas, los geles precipitados son en general neblinosos u opacos, débiles, friables, apenas tenaces ni dúctiles, y no se prestan a ser estirados para orientar las moléculas y mejorar así las propiedades del material secado.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



326143

- Es asimismo conocido, que los geles configurados precipitados, por ejemplo, nonofilamentos y multifilamentos extruidos e hinchados con agua, que pueden ser colectivamente designados por hilos o fibras, y que se han formado en un coagulante líquido frío que contiene agua a una temperatura baja del orden de la mencionada en el párrafo anterior, puede mejorar materialmente sus propiedades sometiendo a tensión el material precipitado, húmedo e hinchado, por estiramiento, en contacto con humedad o agua, a una temperatura elevada, concretamente entre unos 70° y 110°C. Es ventajoso emplear agua entre 70° y 100°C, y mejor entre 90° y 100°C, como medio líquido con el que entra en contacto la fibra u otro producto gelificado o precipitado durante el estiramiento, pero si se quieren temperaturas de más de 100°C, por ejemplo, de 110°C, puede emplearse una atmósfera de vapor saturado. Para conseguir resultados óptimos mientras, se estira, es importante la presencia de humedad o agua. Estirando así en húmedo el producto precipitado, más concretamente a una longitud doble por lo menos de la inicial (es decir, no menos de 100%), y con preferencia tres, quince) ó veinte veces la inicial, las moléculas se orientan a lo largo del eje de la fibra, y se obtiene un producto con más resistencia a la tracción, marcada producción de fibrillas, tenacidad, elasticidad y otras propiedades mejoradas.
- Según otro procedimiento de producción de hilos o fibras de polímeros y copolímeros de
5. hilos o fibras, y que se han formado en un coagulante líquido frío que contiene agua a una temperatura baja del orden de la mencionada en el párrafo anterior, puede mejorar materialmente sus propiedades sometiendo a tensión el material precipitado, húmedo e hinchado, por estiramiento, en contacto con humedad o agua, a una temperatura elevada, concretamente entre unos 70° y 110°C. Es ventajoso emplear agua entre 70° y 100°C, y mejor entre 90° y 100°C, como medio líquido con el que entra en contacto la fibra u otro
 10. producto gelificado o precipitado durante el estiramiento, pero si se quieren temperaturas de más de 100°C, por ejemplo, de 110°C, puede emplearse una atmósfera de vapor saturado. Para conseguir resultados óptimos mientras, se estira, es importante la presencia de humedad o agua. Estirando así en húmedo el producto precipitado, más concretamente a una longitud doble por lo menos de la inicial (es decir, no menos de 100%), y con preferencia tres, quince) ó veinte veces la inicial, las moléculas se orientan a lo largo del eje de la fibra, y se obtiene un producto con más resistencia a la tracción, marcada producción de fibrillas, tenacidad, elasticidad y otras propiedades mejoradas.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



326143

- acrilonitrilo, en el que la fibra estirada, hinchada con agua o hidrogelificada del producto de polimerización de acrilonitrilo, puede ser secada en forma - continua, o preferiblemente hilada, estirada y secada sin interrupción, y dá una fibra o hilo con mayor rapidez y mínima manipulación, de modo que el producto es más uniforme y menos propenso a desperfectos - durante la elaboración, por ejemplo durante el bobinado. Ese método comprende la extrusión en forma de -
5. fibra de un producto termoplástico soluble de polimerización de una masa polimerizable compuesta principalmente de acrilonitrilo, tomándolo de una solución del mismo coagulable en agua, para ponerlo inmediatamente después en contacto con un coagulante líquido
10. que contiene agua, a una temperatura no superior a - 410°C, a fin de precipitar dicho producto de la citada solución en forma de gel estirable; el estiramiento de dicho gel en presencia de humedad y a unos 70° a 110°C de temperatura; la aplicación de un líquido
15. (volátil), más concretamente de una dispersión acuosa que contenga un agente antiestático (por ejemplo, una guanilurea o una sal guanidínica de un éster sulfúrico de hidrocarburo monoalifático, más en particular una sal en la que el grupo hidrocarburo alifático contenga 12 a 18 átomos de carbono), al gel estirado, o sea a la fibra estirada en estado de gel; y la desecación continua de la fibra gelificada resultante mientras se mueve en un trayecto helicoidal en contacto con una superficie, mejor giratoria lisa -
20. (por ejemplo de acero inoxidable pulimentada), calen
- 25.
- 30.



- tada, al menos en parte, a una temperatura suficientemente elevada para secar la fibra casi por completo o hasta cierto grado conveniente. Es importante tratar la fibra gelificada con un antiestático antes
5. de secarla, pues de otro modo, la acumulación de electricidad estática sobre las fibras secadas apelotona o tiende a apelotonar el filamento, y hace sumamente difícil, si no imposible, secar continuamente las fibras gelificadas, con un grado de eficacia que satisfaga las necesidades prácticas a escala comercial.
- 10.

- Este procedimiento puede mejorarse introduciendo la fase de estirar la fibra gelificada del producto de la polimerización del acrilonitrilo, en presencia de humedad, a una temperatura del
15. orden de 70° a 100°C, y mientras se halla en una línea tangente a dos superficies circulares giratorias, entre las cuales no hay ningún otro punto de contacto sólido por fricción, debiendo ser la velocidad periférica de una de las superficies giratorias mayor que la de la otra, a fin de mantener tensa la fibra gelificada. Esta fase puede utilizarse en el procedimiento de la presente patente. Entre sus particulares ventajas en la producción de una fibra sintética a partir de una solución coagulable en agua de un
20. producto de polimerización de acrilonitrilo, se pueden mencionar las siguientes:
- 25.

- El hilo, durante el estiramiento, puede exponerse a deterioro mecánico, o sea a rotura de filamentos, rozaduras, etc., al entrar en contacto de fricción con órganos tales como ganchos, rodillos o poleas que suelen emplearse para sumergir un
30. hilo en un baño, lo cual se evita empleando para la -



práctica del procedimiento un aparato diseñado de modo que no haya contacto de fricción en el hilo durante el estiramiento crítico por el cual la fibra gelificada se orienta a lo largo de su eje.

5. Otra nueva peculiaridad del citado procedimiento, comprende la operación de aplicar a la fibra gelificada (es decir, después de coagular la solución que contiene el acrilonitrilo polimérico o copolimérico en un baño de coagulante líquido frío
10. que contenga agua) un agente líquido frío acuoso mientras dicha fibra recorre un trayecto helicoidal. Esta fase puede utilizarse también en el procedimiento de la presente patente. El agente líquido debe estar asimismo a una temperatura no mayor de $+10^{\circ}\text{C}$, por
15. ejemplo entre -15° y $+10^{\circ}\text{C}$, y mejor entre 0° y aproximadamente $+5^{\circ}\text{C}$. Este agente líquido frío, que consta con preferencia de agua a una temperatura baja como la ya mencionada, se aplica ventajosamente a la fibra gelificada, mientras ésta se mueve en un
20. trayecto helicoidal en contacto con una superficie giratoria lisa que está igualmente a una temperatura no mayor de $+10^{\circ}\text{C}$. La superficie giratoria puede adoptar la forma de un par de cilindros, sobre los cuales avanza en espiras la fibra gelificada, desde
25. el extremo de entrada al de salida. Estos cilindros pueden estar ventajosamente inclinados unos 2 a 10 grados, por ejemplo aproximadamente 5 grados, y el agente líquido se aplica en el extremo de salida de uno o de los dos cilindros, con lo que la fibra es
30. tratada a contracorriente por el agente lavador. Apli



326143

cando agua fría, por ejemplo, a espirales progresivas de la fibra gelificada, se eliminaran de ellas antes de estirla todos los indicios de impurezas hidrosolubles que puedan presentar en su interior o en su superficie externa, como huellas de sales utilizadas en solución para disolver el producto de polimerización de acrilonitrilo. La eliminación de indicios de tales impurezas hidrosolubles es ventajosa, pues permite estirar en condiciones óptimas la fibra gelificada, mejorando en consecuencia las propiedades del producto final.

La última fase del referido procedimiento, comprende el secado de la fibra estirada. Esto puede hacerse por métodos corrientes, como el de secar a temperatura ambiente sobre una bobina u otro dispositivo en el que se haya recogido la fibra gelificada, o el de secar de modo continuo, empleando cilindros convergentes calentados. Tal secado continuo se aplica a la fibra gelificada después de tratarla con una composición acuosa que contenga un antiestático, cuando recorre un trayecto helicoidal, y más concretamente mientras se halla en contacto con una superficie calentada, al menos en parte, a una temperatura suficientemente alta para secarla.

El presente procedimiento tiene por finalidad la producción de una fibra sintética rizada, a partir de un producto soluble de polimerización de acrilonitrilo que contiene en sus moléculas, por término medio, no menos de 85% en peso de acrilonitrilo combinado. Este procedimiento se basa en el

326143

- 9 -

29



- descubrimiento de que puede obtenerse una fibra textil con un rizado natural secando, en estado de relación total, trozos discontinuos de una fibra hidrogelificada contráctil, molecularmente orientada, que contenga un 13 a 75% en peso (de ordinario, entre 40 y 70%) de agua, y en correspondencia, alrededor de -
5. 87 a 25% (más concretamente, entre un 60 y un 30%) del antedicho producto de polimerización de acrilonitrilo, por ejemplo, acrilonitrilo polimérico, un copolímero
10. de acrilonitrilo y un acrilato de levialquilo (como acrilado de metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, butilo secundario, amilo, etc.), un copolímero de acrilonitrilo y acrilamida, un copolímero de acrilonitrilo y alcohol alílico, etc., que -
15. contengan en sus moléculas un promedio no menor de - 85% en peso de acrilonitrilo combinado.

- Para que una fibra sintética pueda tener la más amplia utilidad en la industria textil, es importante que su composición permita obtenerla muy
20. ondulada o rizada. Un rizado adecuado proporciona a las fibras textiles la coherencia de masa que es esencial para una elaboración satisfactoria en la industria textil. La ondulación en una fibra es importante para obtener un esponjado tacto lleno (altura o cuerpo)
25. en hilos que se hayan de emplear para artículos tales como mantas, suéters, franelas, calcetines, etc. En muchas fibras sintéticas, hay que someter la fibra a un tratamiento mecánico para ondularla o rizarla, con obvias desventajas tanto económicas como de técnica.
30. Este procedimiento proporciona un método rápido

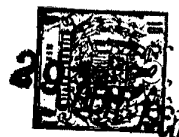


- do y relativamente barato de producir una fibra sintética con ondulación natural, o sea una fibra rizada, sin previa deformación mecánica. El procedimiento proporciona también un material textil de mejores propiedades, en particular una fibra naturalmente ondulada, (con rizado espontáneo) de un producto de polimerización de acrilonitrilo. Un resultado del procedimiento en ensanchar notablemente el campo de utilidad de las fibras sintéticas, y especialmente la utilidad de fibras obtenidas de un producto de polimerización de acrilonitrilo.
- 5.
- 10.

- Un método de preparar fibras textiles cortadas según el presente procedimiento comprende la preparación de una fibra hidrogelificada continua, de moléculas orientadas, por cualquiera de los métodos conocidos; el corte de la citada fibra continua en trozos discontinuos, mientras contiene agua y el citado producto de polimerización de acrilonitrilo en las proporciones indicadas en el párrafo anterior; y el secado de los trozos cortados de la fibra en un estado de relajación total, para obtener así una fibra ondulada del dicho producto de polimerización. La fibra hidrogelificada de moléculas orientadas producida de ordinario por los procedimientos antedichos, suele contener 60 a 70% en peso de agua, con preferencia 65-67%, en equilibrio con agua líquida a 25°C, pero se pueden emplear fibras de hidrogel con 75% en peso o más de agua. Cuando se desea una fibra textil con ondulación máxima, es preferible cortar la fibra hidrogelificada continua en su estado -
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

326143

- 11 -



- normal, o sea sin secarla en parte antes de cortarla en trozos. El grado de ondulación y el aspecto general de conjunto de la fibra textil se puede variar, no obstante, secando en parte la fibra continua de hidrogel normalmente producida, antes de cortarla. Durante dicho secado parcial, la fibra continua suele mantenerse tensa, con una longitud constante. No debe continuarse el secado hasta que la fibra continua contenga menos de un 13% en peso de agua antes de ser cortada en trozos, que luego se dejan secar o se secan casi por completo mientras están totalmente relajados. Si la fibra de hidrogel se seca hasta que contenga bastante menos de un 13% de agua, el producto final apenas queda rizado u ondulado.
5. De conformidad con un modo de realización del procedimiento, se recogen en forma de haz varios trozos continuos de fibra o filamento de hidrogel previamente estirados, por lo menos alrededor de 100%, para orientar sus moléculas a lo largo del eje de las fibras, o sea para que éstas muestren tal orientación en imágenes roentgenológicas características; y el haz de fibras de hidrogel estirado y contráctil se corta en trozos discontinuos mientras las fibras contienen una cantidad de agua comprendida en la proporción antedicha. Los trozos discontinuos del haz cortado se secan luego a temperatura ambiente (20°-30°C), o mejor calentándolos a temperatura elevada, por ejemplo a 40° ó 50°C hasta 120°-150°C, o incluso a 200°C, durante muy poco tiempo.
10. Según otro modo de realización del
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



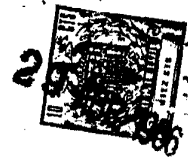
procedimiento, varios trozos continuos de fibra de hi
drogel hilada sin estirar se recogen en forma de haz
continua, que se estira por lo menos alrededor de 100%
a una temperatura del orden de 70° a 110°C, en presencia
5. cia de humedad, más concretamente mientras pasa por
agua mantenida a unos 70° a 100°C. El haz estirado
de fibras continuas contráctiles de hidrogel se corta
luego en trozos discontinuos mientras el haz contiene
10. un 13% a 75% en peso de agua. Estos trozos discon
tinuos se secan luego como se describe en el párrafo
anterior, a fin de obtener una fibra textil natural-
mente rizada del producto de polimerización de acri-
lonitrilo.

Si se quiere, la fibra de hidrogel
15. sin estirar o estirada se puede tratar con una compo
sición que contenga un agente antiestático, antes o
después de recogerla en forma de haz continuo, y luego
se corta en trozos discontinuos y se seca. Alter
nativamente, el tratamiento antiestático se puede combinar
20. binar con el estiramiento, empleando un baño acuoso
de estirarse que contenga el citado agente; o se tra
tan los trozos discontinuos de fibra de hidrogel cor
tada con una composición que contenga un antiestático,
o se tiñen antes de secarlos.

25. Las novedades características del
procedimiento se exponen en las reivindicaciones fi-
nales. Pero el propio procedimiento se comprenderá
mejor con referencia a la siguiente descripción más
detallada, en relación con los dibujos anexos, en los
30 cuales:

326 143

- 13 -



La figura 1, es una vista esquemática de un tipo de aparato utilizable en la práctica del procedimiento.

5. La figura 2, es una vista similar parcial de una variante de dicho aparato; y

La figura 3, es una vista esquemática de otra forma de aparato utilizable en la práctica del procedimiento.

10. En la práctica del presente procedimiento se emplean acrilonitrilo polimérico y copolímeros de acrilonitrilo que contienen en sus moléculas un promedio no menor de 85% en peso de acrilonitrilo combinado. Estos productos de polimerización de acrilonitrilo se preparan por métodos que conocen bien los expertos en la materia. En algunos casos, la intensidad de polimerización de los distintos monómeros en una mezcla polimerizable puede ser diferente, por lo que las proporciones de los componentes en el copolímero final son distintas de las que existían en la mezcla de monómeros polimerizada. En los productos copolinéricos empleados en la práctica del presente procedimiento, las proporciones de monómeros en la mezcla polimerizable de la cual se obtienen los copolímeros se ajustan con preferencia de modo que el copolímero final contenga en sus moléculas un promedio no inferior a un 85% en peso de acrilonitrilo combinado. La expresión "producto de polimerización que contiene en sus moléculas un promedio no inferior a un 85% en peso de acrilonitrilo combinado", como se emplea aquí y en las reivindicaciones, significa un

15.

20.

25.

30.



326143

producto de polimerización (polímero, copolímero, interpolímero o una mezcla de ellos) que contiene en sus moléculas un promedio no menor de un 85% en peso del componente acrilonitrilo, el cual se considera incluído en la molécula individual de polímero como grupo

5. $\begin{matrix} | & | \\ \text{CH}_2 & -\text{CH}-\text{CN} \end{matrix}$, o, dicho de otro modo, que no menos de 85% en peso de la substancia reaccionante convertida en el producto de polimerización e integrada en éste es acrilonitrilo (combinado).

10. Ejemplos ilustrativos de monómeros que pueden ser copolimerizados o interpolimerizados con acrilonitrilo para dar un producto de polimerización (copolímero o interpolímero) que contenga en las moléculas del polímero un promedio no inferior a

15. un 85% en peso de acrilonitrilo, son compuestos con un solo grupo $\text{CH}_2=\text{C}<$, por ejemplo, ésteres vinílicos, especialmente los de ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados, como acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, etc.; haluros de vinilo

20. y de vinilideno, como cloruros y fluoruros de vinilo y de vinilideno; alcoholes de tipo alílico, como alcohol alílico, alcohol metálico, y otros alcoholes monohídricos no saturados; esteres monohídricos alílicos, metálicos y otros no saturados de ácidos mo

25. nobásicos, como acetatos, lauratos, cianuros, etc. de alilo y de metililo; ácidos acrílicos y alquilacrílicos (por ejemplo metacrílicos, etacrílicos, etc.) y sus ésteres y amidas (como acrilatos y metacrilatos de metilo, etilo, propilo, butilo, etc., acrilamida,

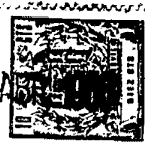
30. metacrilamida, N-metil-, -etil-, -propil-, -butil-,



- etc. acrilamidas y metacrilamidas, etc.; metacrilonitrilo, etacrilonitrilo y otros acrilonitritos sustituidos con hidrocarburos; hidrocarburos alifáticos no saturados con un solo grupo $\text{CH}_2=\text{C}$, como isobutileno, etc. y otros muchos compuestos vinílicos, acrílicos, etc. con un solo grupo $\text{CH}_2=\text{C}$, copolimerizables con acrilonitrilo para dar copolímeros termoplásticos. Asimismo, ésteres alquílicos de ácidos policarboxílicos insaturados en alfa y beta pueden ser -
5. copolimerizados con acrilonitrilo para formar copolímeros utilizables en la práctica del presente procedimiento; ejemplos de ellos son los ésteres dimetilico, etílico, propílico, butílico, etc. de los ácidos maleico, fumárico, citracónico y otros.
- 10.
15. Las proporciones de monómeros en la mezcla polimerizable pueden variarse como se quiera o sea necesario, para obtener un producto de polimerización que contenga en las moléculas del polímero un promedio no menor de un 85% en peso de acrilonitrilo.
20. Cuando la intensidad de polimerización de los monómeros presentes en la mezcla polimerizable es en substancia la misma, las proporciones en peso pueden ser, por ejemplo, de un 85 a 99% de acrilonitrilo por un 15 a 1% del otro comonómero. Cuando la -
25. mezcla polimerizable contiene, además de acrilonitrilo, un monómero como cloruro de vinilo, alcohol alílico, etc., que se polimerice a un ritmo distinto del de acrilonitrilo, puede ser necesario someter a condiciones de polimerización una mezcla en la que el -
30. acrilonitrilo constituya sólo 50 ó 60%, por ejemplo,

326143

23



a fin de obtener un producto de polimerización que -
contenga en las moléculas del copolímero un promedio
no menor de 85% en peso de acrilonitrilo combinado.

Puede emplearse cualquier método

- 5. adecuado para polimerizar el acrilonitrilo monoméri-
co o la mezcla de monómeros. Un método aplicable -
consiste en polimerizar el monómero o la mezcla de -
monómeros en una solución acuosa, empleando un cata-
lizador de polimerizaciones apropiado, como persulfa
- 10. to de amonio, Los acrilonitrilos poliméricos y copo-
liméricos utilizados en la práctica del presente pro-
cedimiento pueden ser de cualquier peso molecular, pe-
ro generalmente de un peso molecular medio del orden
de 15000 a 300000, o mayor, y mejor comprendido en-
tre 50000 y 150000, calculado a base de mediciones -
- 15. de viscosidad, empleando la ecuación de Staudinger,

El acrilonitrilo polimérico o co-

- 20. polimérico se disuelve luego en un disolvente, del -
cual precipita el polímero (o copolímero), o se coa-
gula, al poner la solución en contacto (por ejemplo,
inmediatamente después de extrudir) con un coagulan-
te líquido que contenga agua, y más concretamente agua
a una temperatura que no exceda mucho de +10°C, con
preferencia a +50°C o menos, por ejemplo, entre -10°C
- 25. y +50°C. Ejemplos de tales disolventes son soluciones
acuosas concentradas de sales inorgánicas hidrosolu-
bles, en particular las que ceden iones muy hidrata-
dos en solución acuosa, como cloruros, bromuros, yodu-
ros, tiocianatos, percloratos y nitratos, las cuales
- 30. se describen en la precitada patente de Rein nº 2140921,

326143

- 17 -

29 ABP



- y en cuyas soluciones acuosas concentradas se disuelve con preferencia el producto de polimerizar acrilonitrilo, en particular si contiene en sus moléculas un promedio no menor de un 85% en peso de acrilonitrilo combinado, al poner en práctica el presente invento. A veces se pueden emplear soluciones acuosas saturadas o casi saturadas de esas sales. Ejemplos más concretos de sales inorgánicas hidrosolubles de esta clase son cloruro de cinc, cloruro de calcio, -
5. bromuro de litio, bromuro de cadmio, yoduro de cadmio, tiocianato de sodio, tiocianato de cinc, perclorato de aluminio, perclorato de clacio, nitrato de calcio, nitrato de cinc, etc. Otros ejemplos de disolventes adecuados son soluciones acuosas concentradas de tiocianato de guanidina, tiocianatos de guanidina monolevialquilsustituídos, y los dilevialquilsustituídos simétricos y asimétricos. Estas soluciones que contienen acrilonitrilo polimérico o copolimérico disuelto se describen con más detalle y se reivindican especialmente en la solicitud conexas nº de serie 772201, registrada el 4 septiembre 1.947, hoy patente nº -
10. 2533224, otorgada el 12 diciembre 1.950. Se prefiere emplear una solución acuosa concentrada de tiocianato de calcio como disolvente del producto de polimerizar acrilonitrilo.
20. 25.

En los dibujos anexos, y particularmente en la figura 1, se pasa con presión una solución hidrocoagulable del acrilonitrilo polimérico o copolimérico, previamente filtrada (en caso necesario) y purgada de aire, desde un depósito alimentador

30.

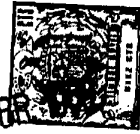
326143



- (no dibujado), por el conducto 10, a una cabeza 12 -
de hilera, diseñada con preferencia de modo que la -
solución se pueda calentar por electricidad, agua ca -
liente, vapor u otros medios, antes de su extrusión
5. a través de la hilera 14. Un diseño adecuado de ca -
beza de hilera se expone en la figura 2 del dibujo -
que acompaña a la precitada solicitud conexa nú de -
serie 772200. El dispositivo ilustrado aquí, porcio -
nes del cual se describen con referencia a la figura
10. 1 anexa, comprende una clavija 16 rodeada a distancia -
por un cartucho de calefacción eléctrica, provisto -
de conductores de entrada 18. Este cartucho se pue -
de encajar muy bien en la clavija 16 por medio de un
tapón estanco. El cartucho así calentado se coloca
15. de manera que sobresalga del extremo inferior de la
clavija 16 y entre en la copa de la hilera 14, suje -
ta por medio del enchufe 20. Cargada la solución por
el conducto 10, pasa anularmente entre la pared exter -
na del cartucho y la interna de la clavija 16, y en -
20. tra en la hilera 14. Como el cartucho calentado por
electricidad penetra en la copa de la hilera, la so -
lución se mantiene a una temperatura elevada antes -
de la extrusión. La temperatura de la solución se -
puede variar como se quiera o como sea necesario, pe -
25. ro suele mantenerse entre 60° y 100°C. Calentando -
la solución inmediatamente antes de extruirla, su -
viscosidad se reduce materialmente y se logra una -
disminución substancial de la presión de régimen. -
Además, aumentando la fluidez de la solución en el -
30. punto de extrusión, los filamentos hinchados con agua

326143

- 19 -



o gelificados pueden extraerse de la hilera a mayor velocidad, lo cual aumenta la producción de fibra o hilo de una unidad particular.

5. La cabeza 12 de la hilera puede -
mantenerse por medios adecuados (no dibujados) por -
encima del baño acuoso frío 22 de coagulación o pre-
cipitación 22 del recipiente 24, a cualquier ángulo
conveniente. Por ejemplo, dicha cabeza se puede co-
locar a menos de 90° respecto a la superficie del ba-
10. ño acuoso de coagulación 22, como se expone en la fi-
gura 1 anexa, o a unos 90° respecto a dicha superfi-
cie, conforme a la figura 1 de la precitada solicitud
conexa nº de serie 772200. Es preferible situar la
cabeza de modo que sólo el frente de la hilera toque
15. el baño coagulante.

- Al forzar la solución comprimida
a través de los orificios de la hilera, se coagula o
precipita en forma de filamentos o fibras 26 sólidas,
hinchadas con agua o gelificadas, al entrar en el ba-
20. ño coagulante 22, que se mantiene a una altura no mu-
cho mayor de +10°C, por cualquier medio apropiado. -
Por ejemplo, se puede refrigerar o enfriar agua a la
temperatura baja conveniente, y hacerla circular a -
través del recipiente 24, introduciéndola por el con-
25. ducto 28 y retirándola por el conducto 30. Alternati-
vamente, como se indica en la figura 1 anexa a la
precitada solicitud conexa, nº de serie 772200, es po-
sible emplear serpentines, por los que circule un re-
frigerante líquido, por ejemplo, una solución salina
30. refrigerada, para mantener el baño a la baja tempera

326143



- tura necesaria. Se comprende, desde luego, que sirven diversos otros medios para mantener el baño 22 a $\pm 10^{\circ}\text{C}$ o menos. Por ejemplo, en lugar de emplear los medios mencionados, se puede añadir al baño hielo solo, o una mezcla de hielo y cloruro sódico u otra sal, o hielo con alcohol metílico o etílico, u otros reductores adecuados de temperatura, o mezclas de los mismos, a fin de reducir a la temperatura baja deseada el baño de coagulante líquido compuesto principalmente de agua.

10. La fibra coagulada, en estado de gel, se conduce a través del baño 22, que se prefiere del tipo circulante, por cualquier medio apropiado.

15. La fibra gelificada se puede conducir a través del baño 22 simplemente con ayuda de una rueda o polea de guía 32, para facilitar el paso de la fibra por aquél, según se expone en la figura 1 que acompaña a la solicitud conexa precitada, nº de serie 772200. Pero es más ventajoso conducir la fibra gelificada a través del baño 22 con ayuda de una roldana sumergida 34 impulsada, y de un rodillo 36 de varias ranuras. Por ejemplo, la fibra gelificada se puede conducir a través del baño 22 y fuera del mismo, como se expone en la figura 1, con ayuda de una roldana 34 impulsada y del rodillo acanalado 36. Esta disposición permite un recorrido largo de múltiples vueltas de fibra sintética por el baño, sin someterlas a demasiada tensión, como ocurriría empleando solamente un par de rodillos acanalados para con-



ducir la fibra a través del baño.

- Es importante que el baño de coagulación 22 esté a una temperatura no mucho más alta de $+10^{\circ}\text{C}$, y con preferencia a $+5^{\circ}\text{C}$, por ejemplo, entre -10° y 0°C , o entre $+1^{\circ}$ y $+2^{\circ}\text{C}$. Si se quiere, -
5. sirven temperaturas inferiores a -15°C , por ejemplo, de -20° o más bajas, pero cuesta más conseguir las y mantenerlas, y no parecen ofrecer particulares ventajas. Con un baño coagulante acuoso a baja temperatura, como aquí se describe, el material configurado, coagulado o precipitado, y más concretamente, una fi
10. bra o hebra hinchada con agua o gelificada, después de su extrusión, es prácticamente clara (transparente), coherente, muy elástica y tenaz, y susceptible de orientación, por ejemplo, mediante estiramiento.
15. En marcado contraste, cuando el baño coagulante acuoso está a bastante más de $+10^{\circ}\text{C}$, o ejemplo, a $+20^{\circ}\text{C}$ o por encima, la fibra o hebra resultante es opaca, o muy neblinosa, esponjosa, con poca o ninguna resistencia mecánica. Por otra parte, no puede estirarse, por lo menos en igual proporción, y al secarla -
20. dá una fibra o hebra quebradiza, inservible para usos textiles.
- Además, cuando se obtienen filamentos múltiples con ayuda de un baño coagulante a baja temperatura, según se describe aquí, los distintos fi
25. lamentos hinchados con agua o gelificados no muestran tendencia a conglutinarse. Esto ha sido sorprendente e inesperado, como el hecho de que los productos
- 30.



- hinchados o gelificados pudieran lavarse hasta dejar los casi exentos de sal sin dificultad, incluso en un baño coagulante frío, especialmente si se considera que todo ello es contrario en absoluto a las enseñanzas anteriores. Por ejemplo, en la patente nº -
5. 2404716, y en muchas otras, se afirma que ha resultado substancialmente imposible emplear las soluciones propuestas en la patente de Rein nº 2140921 para producir hilos y películas, y que su extrusión en baños
10. coagulantes, aún en los no disolventes de poliacrilo nitrito, como agua, soluciones diluidas de ácidos o de sales, etc., proporciona artículos configurados - que contienen en abundancia el componente de sal inorgánica del disolvente. La práctica anterior enseña
15. asimismo que estas sales se hallan distribuidas - por toda la estructura, que las propiedades físicas de ésta son malas, y que al retirar esas sales, cuando se puede hacerlo, queda una estructura porosa, esponjosa, débil, inadecuada, muy quebradiza e inservible
20. como hilo o película. La práctica anterior enseña también que cuando se intenta formar un hilo de filamento múltiple mediante extrusión de una composición acuosa de sulfocianuro (tiocianato) de sodio y poliacrilonitrilo en un baño de ácido diluido, los
25. distintos filamentos obtenidos se conglutinan y forman una estructura esencialmente monofilamentosa, sumamente quebradiza, que no puede doblarse ni elaborarse sin romperla. En marcado contraste, las fibras sintéticas obtenidas por medio del presente invento
30. están prácticamente exentas de sales, son tenaces y

326143

- 23 -



dúctiles, aún al coagularlas primero en el baño de hilatura o precipitación, y los filamentos individuales no muestran tendencia a conglutinarse al estrudirlas a través de una hilera en el baño acuoso frío.

5. Al poner en ejecución el presente invento, las fibras hiladas se tratan, después de dejar el baño coagulante, a fin de orientar las moléculas y aumentar así la resistencia a la tracción y mejorar otras propiedades del material hilado. La orientación se consigue con preferencia estirando la fibra, todavía hinchada con agua o gelificada, en presencia de humedad y a una temperatura del orden de 70° a 110°C, y más concretamente, de unos 90° a 100°C. -
10. Este estiramiento se efectúa, por ejemplo del modo -
15. ilustrado en la figura 1 de la precitada solicitud - conexas, nº de serie 772200, o mejor como se expone en las figuras 1 y 3 unidas a la presente solicitud. Alternativamente, al poner en práctica este invento, -
20. varios trozos continuos (por ejemplo, 2 a 100 ó más) de la fibra de hidrogel estirable 26 se pueden recoger en forma de cuerda continua, que es posible estirar sin interrupción para orientar las moléculas de las distintas fibras a lo largo de su eje, como muestra a modo de ilustración la figura 2 de la presente solicitud.
25. te solicitud.

30. Con referencia a la figura 1 anexa, la fibra 26, después de salir del baño coagulante acuoso 22, pasa por encima de la rueda giratoria 38 y del rodillo auxiliar 39, y se arrolla una o más veces (por ejemplo, dos o tres) en torno de cada uno

326143

29 ABR



- de ellos, se introduce en el medio líquido acuoso ca-
liente 40, por ejemplo, agua caliente, contenido en
la pila de estirar 42, y sigue luego, por la rueda -
44 y un rodillo auxiliar 46, en torno a cada uno de
5. los cuales se vuelve a arrollar una o más veces (por
ejemplo, dos o tres). La velocidad periférica de la
rueda 38 puede ser algo mayor que la de la rueda 34.
La rueda 44 se hace girar a una velocidad periférica
mayor que la de la rueda 38; en otras palabras, la -
10. velocidad superficial de la rueda 44 es tal que la -
relación de velocidad de las ruedas 38 y 44 es pro-
porcional al estiramiento deseado que ha de aplicar-
se a la fibra a su paso por el medio líquido acuoso
caliente 40.
15. El grado de estiramiento que se -
aplica a la fibra hinchada con agua o gelificada pue-
de variar ampliamente, pero en todos los casos debe
ser suficiente para producir una orientación aprecia-
ble al menos de las moléculas, y mejorar las propie-
20. dades de la fibra sometida a tratamiento. Desde lue-
go la cantidad de tensión aplicada a la fibra no de-
be ser tan grande que pueda romperla. Por ejemplo,
según el tipo de material que se estira o alarga, y
las propiedades particulares que haya de tener el -
25. producto terminado, el grado de estiramiento puede -
variar, por ejemplo, desde 100%, y con preferencia -
desde 200 ó 300%, hasta 2000% o más de la longitud -
primitiva de la fibra.
30. La pila de estirar 42 ilustra una
forma adecuada de aparato utilizable para este obje-



- to. Vistas más detalladas de esta pila se exponen en las figuras 5, 6 y 7 del dibujo que acompaña a la solicitud conexas precitada, nº de serie 68370 (hoy abandonada), y se reivindica amplia y específicamente en la solicitud conexas nº de serie 146880, registrada el
5. 28 febrero 1.950, como división de la mencionada solicitud abandonada, nº de serie 68370. Dicha pila se sitúa entre las ruedas 38 y 44, de modo que la fibra 26, tangente a las cimas de dichas ruedas, está algo por encima (por ejemplo, aproximadamente 1/8 de pulgada) del fondo de una porción en V de la pila, al
10. pasar por el medio líquido acuoso caliente contenido en la pila 42. La fibra 26 entra en la pila de estirar 42 algo por encima de la porción de fondo de una ranura en U de la pared terminal 48 de la pila. El
15. medio acuoso líquido caliente en que se estira la fibra se hace circular con preferencia a través de la pila 48, donde entra por el conducto 50, y de donde sale por los conductos 52 y 54. Como se expone en
20. las figuras 5, 6 y 7 de la solicitud nº de serie 68370, la porción en V de la pila tiene varios orificios en su fondo y en las paredes laterales que forman la V. El medio líquido acuoso caliente 40 que entra en la pila de estirar 42 por el conducto 50 se impele a
25. través de los mencionados orificios, agitando ligeramente el líquido acuoso caliente de la pila. El medio líquido 40 se dirige a lo largo de la porción en V de la pila a depósitos colectores situados en cada extremo de la pila de estirar 42, y desde ellos se
30. lleva por los conductos 52 y 54 a otro depósito ali-

326143

- 26 -

29 AB



mentador (no representado).

- El medio líquido acuoso caliente 40 que se hace circular por la pila 42 se puede calentar por cualquier medio apropiado (no representado) a la temperatura conveniente. Por ejemplo, el agua u otro medio líquido acuoso empleado se puede calentar por electricidad, gas, vapor o de otro modo, en un calentador adecuado, provisto de depósito alimentador y de conductos de entrada a la pila de estirar 42 y de salida de ella, para que circule entre ese depósito y la pila. Para conservar calor y mantener la temperatura del líquido acuoso en la pila de estirar, conviene generalmente proveer la pila de aislamiento térmico adecuado, por ejemplo, fibras de vidrio, amianto, corcho, etc., en tablas, láminas, cinta u otra forma de presentación de estos materiales para usarlos como aislamiento. Una tapa (no dibujada), que puede encajarse o encajar holgadamente encima de la pila, es amovible, sirve asimismo con ventaja para reducir pérdidas de calor y regular mejor la temperatura del líquido acuoso caliente de la pila de estirar. Dicha tapa se prefiere igualmente provista de material aislante, que puede ser uno u otro de los ya mencionados como ejemplo. La tapa se levanta o retira (si puede separarse de la pila) al "cargar" el aparato, y se cierra o repone en su sitio después de colocar la hebra en la pila.

- Entre las ventajas del empleo de una pila de estirar como la descrita, pueden mencionarse las siguientes:



- La hebra, durante el estirado, puede exponerse a deterioro mecánico, o sea a rotura de filamentos, rozaduras, etc., si entra en contacto de fricción con elementos tales como ganchos, rodillos
5. o poleas, empleadas generalmente para sumergir una hebra en un baño. El aparato descrito evita este defecto, pues no expone la hebra a contacto de fricción durante esta operación esencial. Otra ventaja se debe a la ligera elevación del hilo por obra de la multitud de pequeños chorros de agua desde abajo, que impiden cualquier posible flecha y el consiguiente contacto de la fibra con el fondo de la pila.
- 10.

- Después de salir de la pila de estirar 42 y pasar por encima de la rueda 44 y del rodillo auxiliar 46, la fibra gelificada 56, estirada y molecularmente orientada, y una o varias (por ejemplo, 2 a 100 ó más) de otras porciones continuas de hebras o fibras de hidrogel similarmente producidas y orientadas, se reúnen continuamente, por medio del anillo colector 58 fijado al portaanillos 60, en forma de cuerda continua 62.
- 15.
- 20.

- Las fibras de hidrogel estiradas y sin secar, según se obtienen de ordinario, contienen un 60 a 75% (± 1 ó 2%) en peso de agua, y más concretamente un 65 a 70%, y el resto es esencialmente producto orientado de polimerización de acrilonitrilo. En algunos casos, puede ser conveniente reducir la humedad de los trozos continuos de fibras mojadas, antes de cortarlas en trozos discontinuos. Es
- 25.
- 30.

326143

29



to puede hacerse, por ejemplo, secando en parte la -
cuerda de fibras hasta que contenga no menos de un -
13%, del modo descrito con mayor extensión seguida-
mente.

5. Volviendo a la figura 1, la cuerda continua 62 se lleva por encima del rodillo de guía 64 a la cuchilla 66. Puede emplearse cualquier aparato adecuado para cortar la cuerda 62 en trozos dis continuos de fibra de hidrogel 68 (fibra textil húme da), por ejemplo, un cortefibras giratorio de diseño corriente o modificado, u otro cortafibras disponible actualmente en este campo. La cuerda continua se pue de cortar en fibras de la longitud que convenga, por ejemplo, de 1/2 a 8 pulgadas (o más largas). La fibra
10. cortada 68 pasa por la pila de descarga 70 a una tol va 72, y desde ésta cae sobre una correa continua 74, que la conduce a través de una estufa 76, donde se se ca casi por completo en un estado de relajación total.
15. Cualquier medio adecuado sirve pa ra secar la fibra cortada en la estufa 76. Por ejem plo, ésta puede estar provista de bobinas de resis tencia eléctrica como fuente de calor; o se puede se car la fibra introduciendo en la estufa un medio ga seoso caliente, como aire calentado o gases de com bustión, etc. Estos gases entran en la estufa por -
20. el conducto 78, y salen de ella, juntamente con hume dad evaporada de la fibra cortada, por el conducto -
25. 80. Durante el secado en relajación total, las fi bras cortadas se encogen y ondulan. Una vez secas,
30. las fibras textiles onduladas 82 caen desde el extre



326143

mo de descarga de la correa 74 al receptáculo 84.

Alternativamente, la fibra cortada 68 puede secarse soplándola en suspensión en una corriente de aire.

5. Las fibras textiles onduladas resultantes del método del invento resisten el ataque de polillas, antrenos, lepismas, moho, etc. La ondulación es permanente, y no se quita al lavar con agua caliente. Las fibras, como los tejidos fabricados -
10. con ellas, son muy resistentes a la humedad, y por ello al lavado. La fibra cortada rizada es muy apta para elaborar hilados como los de lana, con los cuales se pueden hacer géneros textiles tales como mantas, tapices, géneros de punto, paños de torcidos, -
15. como estambres o, en general, cualquiera que convenga presentar con cuerpo parecido al de la lana. Tales géneros resisten a polillas y mohos, y también - al lavado. La fibra cortada, rizada y seca 82 se puede mezclar también en cualquier proporción con otras,
20. por ejemplo de nylon, rayón de acetato y de viscosa, algodón, lana, lino, casína, etc., a fin de variar - o mejorar las propiedades de tejidos hechos de fibras mixtas. La resistencia a la intemperie de las fibras textiles rizadas las hace especialmente útiles para
25. la fabricación de tejidos que hayan de estar expuestos al aire libre. por ejemplo, prendas exteriores de señora y caballero, y deportivas, como blusas, pantalones anchos, etc. La fibra rizada tiene un tacto -
30. cálido, similar al de lana, capacidad excepcional de expansión, y también de aislamiento térmico. Otras

326143

- 30 -



propiedades notables de tejidos hechos de estas fibras son la de desarrugarse con facilidad, la de poder la varse y limpiarse en seco cómodamente, y la de mantener estables sus dimensiones en ambiente muy húmedo.

5. La figura 2 ilustra una forma diferente de realización del invento, en la que se recogen primero varios trozos continuos (por ejemplo, 2 a 100 o más) de la fibra gelificada estirable 26, en forma de cuerda, que se alarga luego por lo menos un 100%, como se ha descrito antes con relación a la figura 1.

10. Cuando se expone en la figura 2, donde las mismas partes o productos se han numerado como en la figura 1, varios trozos continuos de fibras 26, procedentes de varios baños coagulantes acuosos, como el baño 22 de la figura 1, se conducen por los rodillos de guía 86, y se reúnen en forma de cuerda continua 88 de fibras de hidrogel sin estirar, por medio del anillo colector 58 sujeto al portaanillos 60. La cuerda 88 pasa entre los rodillos prensores 90 y 91, se lleva a través de la pila de estirar 42, y se conduce luego entre los rodillos prensores 92 y 93. Los rodillos prensores 90, 91 y 92, 93 están ajustados para aplicar a la cuerda 88 el grado conveniente de estiramiento a su paso por el medio acuoso caliente 40 de la pila 42. A fin de que la cuerda no resbale en los dos pares de rodillos, puede arrollarse una o más veces en torno de uno de los inferiores 91 ó 93, o de ambos, que son impulsados positivamente. La velocidad periférica del rodillo
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

326143



- 93 puede ser dos a quince veces mayor que la del rodillo 91, para estirar según se quiera la cuerda de hidrogel. Los rodillos de encima 90 y 92 pueden estar lastrados, y en consecuencia impulsados por los inferiores 91 y 93 respectivos, o bien están positivamente impulsados y con carga de resorte para la adecuada prensión de la cuerda. En general, el grado y las condiciones de estiramiento de la cuerda 88 son las mismas descritas antes respecto a los de la fibra 26, según se expone en la figura 1. La cuerda de hidrogel 94 estirada se corta luego y se seca, como queda explicado con referencia a la cuerda 62 (figura 1), o se puede secar en parte hasta que contenga no menos de un 13% en peso de agua, generalmente no menos de un 30 ó 40%; luego, la cuerda parcialmente seca se corta en trozos discontinuos, se seca, y dá una fibra textil ondulada o rizada. Esta variante del invento (secado parcial, corte y secado completo de las fibras totalmente relajadas) se describe más ampliamente a continuación, con referencia a la figura 3.
5. 10. 15. 20.

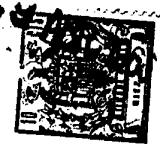
- En la figura 3 de los dibujos anejos, donde iguales partes o productos llevan los mismos números que en las figuras 1 y 2, un tubo distribuidor suministra solución coagulable en agua del acrilonitrilo polimérico o copolimérico, filtrado (en caso de necesidad) y purgado de aire, a una bomba aforada 96, que impele la solución por el conducto 98, y luego por el filtro de bujía 100, hasta la cabeza 12 de la hilera, verticalmente dispuesta. Esta
25. 30.



- cabeza se diseña con preferencia de modo que la solución se pueda calentar por electricidad, agua caliente, vapor u otros medios, antes de extruirla por la hilera 14, como ya se ha explicado con más detalle -
5. respecto a la figura 1. En vez de emplear un cartucho calentado por electricidad para calentar la solución que entra en la cabeza 12 de hilera de la figura 1, dicha solución se puede calentar previamente por medio de un tubo interno calentado por vapor, alrededor
10. del cual se mueve en círculo aquélla, a fin de reducir su viscosidad en el punto de extrusión. El tubo interno calentado con vapor se emplea para calentar previamente la solución que entra en la cabeza de hilera que forma parte del aparato representado como -
15. ejemplo en la figura 3.

- La cabeza 12 de hilera se puede -
- sujetar por cualquier medio adecuado, por ejemplo, fijándola al extremo de entrega del filtro 100, por encima del baño coagulante o precipitante acuoso frío
20. 22 contenido en el recipiente 24, a cualquier ángulo conveniente, como ya se ha descrito con referencia a la figura 1. La solución se impele a presión a través de los orificios de la hilera 14, y luego se coagula o precipita en forma de filamentos o fibra sólida
25. 26, hinchada con agua o gelificada, al entrar en el baño coagulante 22, que se mantiene a una temperatura no mucho mayor de $+10^{\circ}\text{C}$ por cualquier medio, como los descritos antes con referencia a la figura 1, a modo de ilustración. Por ejemplo, se puede intro-
- 30.

326143



ducir en el recipiente 24 agua refrigerada, por la -
conducción 102, abriendo la válvula 104. La válvula
106 se cierra después de cargar en dicho recipiente
un coagulante líquido acuoso frío, hasta llenarlo.

5. El líquido que rebosa baja desde lo alto del mismo por
el conducto 108, y, si se quiere, puede devolverse -
al recipiente por el conducto 110, abriendo la válvu
la 106, o al sistema de refrigeración, para que se -
enfrie más y circule de nuevo a través del recipien-
te 24; o bien a un sistema de evaporación, para con-
centrarlo y volverlo a aprovechar como disolvente del
producto de polimerizar acrilonitrilo.

- La fibra coagulada en estado de gel
se conduce a través del baño 22, que se prefiere del
tipo circulante, por cualquier medio adecuado. En -
la variante del invento representada en la figura 3,
la fibra 26 hinchada con agua o gelificada se hace ba
jar a un rodillo sumergido 112, que puede estar im-
pulsado positivamente, y desde allí a la superficie.
15. El rodillo va montado en un brazo amovible 114, para
facilitar su recambio.

- Al salir del baño de coagulación
22, la fibra pasa sobre un rodillo de guía 116, y se
dirige luego a un par de cilindros huecos 118 conver
gentes, impulsados positivamente por un mecanismo ade
cuado 120, y separados entre sí 6 u 8 pulgadas o más.
25. Están suspendidos en el mismo plano vertical, y se ha
cen girar a la misma velocidad periférica. Los cilin
dros están algo inclinados (convergen) uno hacia el
otro por el extremo de entrega, a fin de que la hebra
- 30.

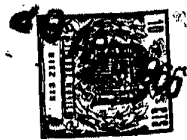
326143



- avance sobre los mismos. El grado de convergencia puede variarse como se quiera, o como lo exijan las circunstancias, para que el filamento avance en varias espiras sobre los cilindros. Uno de éstos, o ambos, pueden estar inclinados mutuamente un poco, y en la figura 3 se expone exagerada la convergencia. Con cilindros de 4 pulgadas de diámetro, 10 pulgadas de longitud, suelen conseguirse resultados satisfactorios disponiendo el inferior convergente con el superior, en el extremo de descarga, a un ángulo de 0,5 grados aproximadamente. El diámetro y la longitud de los cilindros puede variarse como se quiera o lo impongan las circunstancias, pero de ordinario son tales que, en actividad, el trozo de hebra lavado con líquido acuoso frío mientras se mueve continuamente en espiral mida alrededor de 5 a 40 yardas.

- Si se quiere, ambos cilindros pueden inclinarse un poco respecto a la horizontal, por ejemplo, unos 2 a 10 grados, y más concretamente unos 5 grados. Con esta inclinación, la fibra que avanza por los cilindros desde el extremo de carga al de descarga encuentra una corriente contraria del agente líquido frío, compuesto principalmente de agua, por ejemplo, agua sola, a una temperatura no superior a +10°C, y mejor entre 0° y +5°C. Este agente líquido frío se aplica a las espiras de hebra o fibra que avanzan desde el surtidor 122.

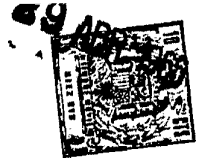
- Para que el agua de hielo u otro coagulante líquido frío acuoso no se caliente demasiado al correr por las superficies de los cilindros huecos 118, conviene



- introducir un refrigerante adecuado en uno de ellos, o en ambos, a fin de mantener su superficie externa en contacto con el filamento a una temperatura no superior a 110°C , y mejor del orden de -15° a 0° ó 45°C .
5. Este refrigerante puede ser, por ejemplo, solución salina enfriada, que se hace circular por uno de los cilindros, o por los dos, a través del empalme giratorio 124; la solución entra en el cilindro por el conducto 126, y sale por el conducto 128. En la variante del invento expuesta en la figura 3, se ve sólo el cilindro superior, provisto de medios para introducir una solución salina enfriada, a fin de mantener adecuadamente baja la temperatura de aquél. El agua de lavado, u otro agente líquido más bien acuoso, que se aplica a las espiras de fibra que avanzan, gotea desde los cilindros en una cubeta colectora 130, situada justamente debajo de ellos; desde la cubeta, el líquido pasa a una conducción de retorno 132, y luego, por ejemplo, al baño coagulante 22 (después de refrigerarlo en caso necesario), o bien a un sistema adecuado de recuperación.
- 10.
- 15.
- 20.

- Los cilindros 118 se pueden hacer de cualquier material apropiado, como metal Monel, acero inoxidable, aluminio corriente o anodizado, cobre cromado, acero cromado, grafito denso, cuarzo fundido, fibra de vidrio laminada, e impregnada de resina, etc. Es preferible que sean de un material buen conductor térmico, es decir, que permita transferir rápidamente el frío desde las superficies internas a las externas de los cilindros fríos. Pueden
- 25.
- 30.

326143



den hacerse de un material de base, galvanizados o -
revestidos de otro modo con una capa lisa de otro ma-
terial, por ejemplo de cromo. Es preferible hacerlos
o revestirlos de un material resistente a la corrosión.

5. La aplicación de agua fría a las -
espiras de fibra gelificada que avanzan, facilita la
eliminación de indicios de impurezas hidrosolubles -
que pueda haber en la estructura de gel o en la super-
ficie externa de la fibra. Empleando cilindros como
10. los expuestos en la figura 3, y aplicando agua u otro
líquido frío acuoso a las espiras de la fibra que -
avanzan, los indicios de sal que puedan contener se
retiran de la fibra antes de estirarla. Esto es ven-
tajoso, pues permite un estiramiento perfecto de la
15. fibra gelificada, con notable mejora de las propieda-
des del producto final.

- Sin embargo, en algunos casos pue-
de no ser necesario ni conveniente emplear cilindros
como los ilustrados en la figura 3. Entonces, la fi-
20. bra gelificada se conduce a través del baño 22 simple-
mente con ayuda de una polea o rodillo de guía, para
facilitar el paso de la fibra por el baño coagulante,
como se indica en la figura 1 del dibujo que acompa-
ña a la solicitud conexa precitada, nº de serie 772200,
25. o empleando una rueda sumergida impulsada y un rodi-
llo acanalado, como muestra la figura 1 de la presen-
te solicitud. Esta última disposición permite un re-
corrido largo de múltiples espiras de fibra sintéti-
ca por el baño, sin excesiva tensión, como ocurriría
30. si sólo se empleara un par de rodillos acanalados pa-

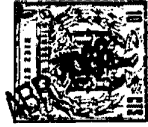


326143

ra conducir la fibra a través del mismo. En tales -
casos, la fibra gelificada se estira luego del modo
ya descrito.

- Con referencia también a la figura 3, la hebra o fibra 134 gelificada y lavada se lleva
- 5. desde el extremo de descarga de los cilindros convergentes 118 a una rueda 38, que desarrolla una velocidad superficial igual a la de esos cilindros. La fibra atraviesa luego el medio líquido acuoso caliente
 - 10. 40 contenido en la pila de estirar 42, y pasa sobre la rueda 44 y el rodillo auxiliar 64, alrededor de - cada uno de los cuales se arrolla una o más veces - (por ejemplo, dos o tres). Si se quiere, la velocidad periférica de la rueda 38 puede ser algo mayor -
 - 15. que la de los cilindros convergentes 118. La fibra de hidrogel lavada 134 se estira en el medio líquido acuoso 48 del modo ya descrito con referencia a la fibra 26 (figura 1).

- El estiramiento, tal como se aplica
- 20. ca a las fibras 26 y 134 (figuras 1 y 3, respectivamente) o a la cuerda 88 (figura 2), se efectúa con - preferencia, según se expone en las distintas figuras, mientras la fibra o la cuerda está en una línea tangente a dos superficies circulares giratorias, y
 - 25. entre las cuales no hay ningún otro punto de contacto sólido por fricción; y la velocidad periférica de - una de esas superficies es mayor que la de la otra, a fin de mantener tensa la fibra o cuerda gelificada. Otros medios de conseguir esto se exponen en las fi-
 - 30. guras 4, 5 y 6 del dibujo que acompaña a la solicitud



29
conexa precitada nº de serie 73078, y se describen -
con detalle en la memoria respectiva, con referencia
a esas figuras.

- Volviendo a la figura 3 del dibujo que acompaña a la presente solicitud, la fibra ge
5. lificada 56, estirada y orientada, y una o varias -
(por ejemplo, 2 a 100 ó más) porciones contiguas de
fibras o hebras de hidrogel, similarmente producidas
y orientadas, se recogen continuamente por medio del
10. anillo colector 58 sujeto al portaanillos 60, para -
formar la cuerda continua 62. Las fibras de hidrogel
estiradas y sin secar que constituyen la cuerda 52,
obtenidas del modo corriente, contienen un 60 a 70%
(± 1 ó 2%), y más concretamente 65 a 70% en peso de
15. agua, y el resto, en lo esencial, del producto orien
tado de polimerizar acrilonitrilo. La cuerda se pue
de cortar y secar, y da una fibra textil ondulada co
mo la ya descrita aquí con referencia a la figura 1;
o, como muestra a modo de ilustración la figura 3, la
20. humedad de la cuerda continua se puede reducir secán
dola parcialmente hasta que sus fibras húmedas conten
gan no menos de 13% en peso de agua.

- Más concretamente, la cuerda con-
tinua 62 se conduce entre los rodillos prensores 136
25. y 137, y luego entre los rodillos prensores 138 y 139,
que giran, como se ha indicado, casi a la misma velo
cidad periférica de las ruedas 44, o muy poco mayor; a
continuación, la cuerda se hace pasar a través de la
estufa 140, por medio de los rodillos de guía 142 y
30. los rodillos prensores 144 y 145. Estos giran, como

326143



- ya se ha indicado, a la misma velocidad periférica que los rodillos prensores 138 y 139, de modo que la cuerda parcialmente seca 146 tiene esencialmente igual longitud que la cuerda gelificada 62. En general, la velocidad de los rodillos se ajusta de manera que la cuerda 62 pueda conducirse a través de la estufa 140 a la cuchilla 66 mientras las fibras que la componen están bastante tensas para no ondularse mucho durante esta desecación parcial.
5. Pueden emplearse medios adecuados cualesquiera para secar en parte la cuerda 62 en la estufa 140, por ejemplo, como los ya mencionados respecto a la desecación de la fibra cortada 68 (figura 1) en la estufa 76. Por ejemplo, es posible introducir un medio caliente, como aire o gases de combustión, en la estufa 140, por el conducto 148, y descargarlo, con humedad evaporada de la cuerda parcialmente seca, por el conducto 150. En la estufa 140, la cuerda continua 62 se seca en parte hasta que contenga no menos de un 13%, con preferencia no menos de un 40% (por ejemplo, entre un 40 y un 50%) en peso de agua. Para conseguir este resultado, la temperatura de la estufa, y la velocidad de paso de la cuerda 62 a través de ella, se ajustan de modo que la cuerda parcialmente seca, a su salida de la estufa, contenga la proporción adecuada de humedad. Si se quiere, pueden emplearse en la estufa temperaturas del orden de 50 ó 60° a 100°C o mayores, (por ejemplo, de 200°C durante poco tiempo). Naturalmente, los entendidos en la materia comprenden que existe una re-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

326143

- 40 -

29



lación de tiempo y temperatura para reducir a la proporción debida la humedad de la cuerda en continuo - movimiento, a su paso por la estufa.

- Después de dejar la estufa 148, la cuerda parcialmente seca 146 se lleva a la cuchilla
5. 66, que la corta en trozos discontinuos de fibra parcialmente seca 152, como se ha descrito ya con referencia a la figura 1 y al corte de la cuerda continua 62 en trozos discontinuos de fibra 68. Los trozos -
10. discontinuos de fibra parcialmente seca 152 se secan luego por completo, en un estado de relajación total, en la estufa 76, como queda descrito con referencia al secado de los trozos discontinuos de fibra 68 sin secar. La velocidad de paso de las fibras cortadas
15. 68 ó 152 por la estufa 76, por medio de la correa continua 74, y la temperatura a que se mantiene la estufa, se ajustan de modo que las fibras cortadas estén secas casi por completo cuando salen por el extremo
20. de descarga de la correa en movimiento; por ejemplo, las temperaturas de la estufa pueden ser del orden - de 50 ó 60° a 100°C o más (unos 200°C durante poco tiempo). En general, conviene secar a las temperaturas más bajas compatibles con un funcionamiento y una producción económicos. En ningún caso han de ser
25. tales la temperatura de la estufa 76 y la velocidad de las fibras cortadas 68 ó 152 a través de ella, que se calienten hasta el extremo de conglutinarse. Tratándose de fibras de poliacrilonitrilo, esas tendencias a la conglutinación pueden presentarse cuando -
30. las fibras alcanzan una temperatura del orden de 255°

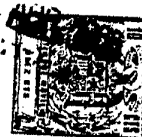


a 305°C. Las temperaturas de coagulación de ciertos copolímeros de acrilonitrilo varían según el copolímero inicial particularmente utilizado.

- Las fibras (no dibujadas) que se
5. obtienen al secar por completo los trozos discontinuos de fibra 152 parcialmente seca, están onduladas, pero menos (en igualdad de circunstancias) que las fibras onduladas 82 (figura 1); sus restantes propiedades útiles son en esencia las mismas de estas últimas.
- 10.

- Pueden aplicarse composiciones -
- aprestantes antistáticas, si se quiere, a las fibras gelificadas estiradas, por ejemplo, como se describe en la solicitud conexa precitada nº de serie 68370,
15. con referencia particular a las figuras 2, 3 y 4 del dibujo que la acompaña, y del modo ilustrado aquí. Así, la fibra hilada y estirada, o la cuerda de fibras, se puede tratar con una composición que contenga un agente antistático, pasándola continuamente por
20. una pila en la que circule dicha composición, que puede ser del tipo mencionado a continuación. La pila será como la expuesta en las figuras 1, 2 y 3 de la presente solicitud, pero sirve cualquier recipiente adecuado capaz de contener la composición antistática o de ser recorrido por ella, y que permita pasar
25. continuamente la fibra, como ya se ha descrito, en contacto con aquélla. La composición antistática que se hace circular por esa pila puede estar a cualquier temperatura adecuada, por ejemplo, del orden de unos 40° a 70°C, y la recorre del mismo modo descrito con
30. referencia a la circulación de agua por el baño o pila

326143



la de destilar 42. Después de ser tratada con la composición aprestante líquida que contiene el antistático, la fibra gelificada estirada y aprestada se sigue elaborando del mismo modo descrito con referencia a la fibra o cuerda de fibras no tratada.

5. Alternativamente, en vez de emplear baños separados para estirar la fibra o cuerda de fibras y tratarla con una composición que contenga un antistático, ambas operaciones se pueden efectuar pasando continuamente la fibra o cuerda gelificada por un baño combinado de estirado y de tratamiento antistático. Durante su paso por este baño, el producto gelificado se estira mientras la fibra o cuerda se halla en contacto con un medio líquido acuoso, y al mismo tiempo se trata con un antistático (numerosos ejemplos de ello se exponen más adelante), pues este último forma también parte del medio líquido. La temperatura del que constituye el baño combinado de estiramiento y tratamiento antistático puede variar mucho, pero suele ser del orden de 70° a 100°C. El gel estirado, tratado con un antistático y estirado para orientar sus moléculas a lo largo del eje de las fibras, se sigue elaborando del mismo modo descrito ya con referencia a la fibra o cuerda de fibras sin tratar.

10. 15. 20. 25. 30. Es posible emplear cualquier agente antistático adecuado. Ejemplos de ellos son guanilurea y sales guanidínicas de ésteres sulfúricos - de hidrocarburos alifáticos, y en particular, aquellas en que el grupo hidrocarburo alifático contiene 12 a 18 átomos de carbono, por ejemplo, sulfato ácido



- de octadecilguanilurea, sulfato ácido de octadecilguanidina, sulfato ácido de oleilguanidina, etc. -
Otros ejemplos de esas sales de guanilurea y guanidina utilizables como antistáticos en la práctica del
5. presente invento se mencionan en las solicitudes conexas precitadas núms. de serie 68371 y 68372, registradas ambas el 30 diciembre 1.948. También son -
ejemplos de antiestáticos útiles β -alcoxipropionitrilos, como octadeca oxipropionitrilo; productos de reacción de óxido de etileno y una alquilguanamina de cadena larga, como octadecilguanamina; y productos de
10. reacción de óxido de etileno y una alquilguanidina de cadena larga como octadecilguanidina.
15. No es esencial que la composición líquida, por ejemplo, una dispersión acuosa aplicada a la fibra gelificada, contenga sólo un antistático como único agente; pero en algunos casos conviene o interesa que sea así, especialmente si el antistático es capaz de funcionar a la vez como lubricante. -
20. Otras veces, conviene emplear el antistático con agentes de acondicionamiento o de otros efectos, empleados de ordinario para tratar fibras sintéticas, en particular las obtenidas de productos de polimerizar acrilonitrilo. Tales agentes auxiliares comprenden
25. aceites minerales, vegetales y animales; entre los últimos se pueden mencionar aceites de pezuñas insuflado o no, de esperma, de olivas, de semillas de té, de cacahuete, de judía de soya y de semillas de algodón, así como diversos aceites sulfonados, por ejemplo
30. el de olivas. Otros agentes de acondicionamiento -



326143

- utilizables en unión de las citadas sales de guanilurea, de guanidina u otro antistático, son humectantes y dispersantes, o lubricantes textiles diversos, como sulfosuccinato disódico de N-octadecilo, sulfosuccinato de dioctilo y sodio, lecitina, ésteres de ácidos grasos de cadena larga, como estearatos, palmitatos y oleatos de alquilo, en particular los de etilo, propilo, butilo y amilo.
- 5.
- Como comprenderán desde luego los
10. expertos en la materia, en la práctica del presente invento, la concentración de la solución de acrilonitrilo polimérico o copolimérico en el disolvente elegido debe ser tal que resulte una composición de viscosidad adecuada. La concentración del producto de
15. polimerizar dependerá, por ejemplo, del disolvente y del aparato de extrusión empleados, del diámetro de la fibra que ha de hilarse, y del peso molecular del producto de polimerización, que suele ser del orden de 15000 a 300000, calculado por mediciones de viscosidad a base de la ecuación de Staudinger, y mejor del
20. orden de 40000 a 60000 (en particular de unos 50000) hasta 140000-160000 (más concretamente a unos 150000). La concentración del polímero o copolímero variará, por ejemplo, de 6-7% a 18-20% en peso de la solución.
25. La viscosidad de ésta, determinada midiendo los segundos que una bola de metal Monel de 1/2 pulgada de diámetro tarda en caer a través de 20 cm de la solución a 61°C, puede ser de unos 10 a 500 segundos. Se ha comprobado que las mejores soluciones hilables, atendiendo a la coagulación y a las condiciones óptimas
- 30.



del gel precipitado, son las que contienen la concentración más alta de polímero y la más baja de cloruro de cinc, tiocianato de sodio o de calcio, tiocianato de guanidina y otra sal de las mencionadas antes,

5. compatibles con limitaciones de solubilidad y de viscosidad. Ha dado resultados muy satisfactorios una concentración de 7-15% de acrilonitrilo polimérico o copolimérico en solución a 50-60% de tiocianato de sodio o de calcio. La viscosidad de la solución no de

10. be ser tanta que resulte difícil filtrar o agitar y eliminar el aire antes de utilizarla.

Como ya se ha señalado anteriormente en las precitadas solicitudes conexas núms. de serie 772200, 68370 y 73078, la temperatura del baño -

15. coagulante acuoso es esencial para obtener una fibra de acrilonitrilo polimérico o copolimérico elaborable útil. Cuando el producto de polimerizar se coagula en agua a una temperatura bastante mayor de $+10^{\circ}\text{C}$, -

20. por ejemplo, a 20° o 25°C ó más, la estructura resultante es opaca, débil y carente de ductilidad. Esta estructura se hace cada vez más débil y menos transparente, a medida que la temperatura de coagulación sube por encima de $+10^{\circ}\text{C}$. En cambio, coagulando en un líquido acuoso a $+10^{\circ}\text{C}$ o menos, por ejemplo, en -

25. agua entre $+1^{\circ}$ y $+5^{\circ}\text{C}$, o en alcohol y agua a temperaturas más bajas, por ejemplo, entre 0° y -10°C , el producto coagulado es claro o casi claro, coherente, tenaz, dúctil y susceptible de orientación en estado -

30. de gel o hinchado con agua. En términos generales, cuanto más claro sea el material gelificado o coagu-

326143⁻⁴⁶ⁿ⁻



lado, mayor es su ductilidad.

5. No es posible puntualizar por qué el empleo de un baño coagulante acuoso frío, como se describe aquí y en las solicitudes conexas precitadas, provoca un cambio tan sorprendente de las propiedades del acrilonitrilo polimérico o copolimérico coagulado. Una explicación lógica es que la coagulación o precipitación a baja temperatura del producto de polimerización extrudido forma una estructura muy hidratada, acaso con moléculas de agua retenidas por fuerzas secundarias en los grupos nitrilo. Una vez formada esta estructura a temperaturas bajas (subnormales) del orden de -15°C a $+10^{\circ}\text{C}$, se mantiene totalmente estable conservada bajo agua a temperaturas hasta de 50°C , mientras que la coagulación o precipitación a temperaturas materialmente superiores a $+10^{\circ}\text{C}$ dá un gel débil, no transparente, con poca o ninguna ductilidad.

20. Con objeto de que los entendidos en la materia puedan comprender mejor cómo llevar el presente invento a la práctica, se ofrecen los siguientes ejemplos, a modo de ilustración, sin idea de limitación. Todas las partes y proporciones mencionadas se entienden en peso.

25. EJEMPLO 1^o

30. A una solución a 40°C , compuesta de una mezcla de 8774 partes de agua, 914 partes de una solución acuosa a 9,64% de acrilamida, y 792 partes de acrilonitrilo, se añadieron, agitando constantemente, 16 partes de metabisulfito sódico, seguidas



de 16 partes de persulfato de amonio, ambos en solución acuosa concentrada. La polimerización se realizó en un recipiente revestido, y refrigerando durante la fase inicial de la polimerización, se mantuvo a 40°C la temperatura de la masa reaccionante. Al cabo de dos horas, la lechada de copolímero se filtró, y el copolímero aislado se lavó, se secó y se trituró en un molino de bolas. Un gramo del copolímero seco, disuelto en una solución acuosa a 60% de tiocianato de sodio para completar 100 ml a 20°C, tenía a 40°C una viscosidad de 21,5 cP. El peso molecular del copolímero era de unos 70000, determinado por mediciones de viscosidad según la ecuación de Staudinger.

Se disolvieron 7 partes de polvo seco del copolímero en 93 partes de una solución acuosa a 50% de tiocianato de calcio. Después de filtrar y desairear, la solución tenía una viscosidad de 18,5 segundos, determinada por los que tardaba en caer una bola de metal Monel de 1/8 pulgadas de diámetro a través de 20 cm de la solución mantenida a 61°C.

La solución se extruyó a través de una hilera con 40 orificios de 90 micras de diámetro, en agua a 3°C. Para facilitar la extrusión, se calentó la solución a unos 60°C dentro de la hilera, mediante un calentador eléctrico como el aquí descrito brevemente, y con más detalle, en la solicitud conexa nº de serie 772200, con referencia a la figura 2 unida a la misma. La solución se extruyó hacia abajo a razón de 6,86 g/min, y la fibra multifilamentosa así formada se condujo primero a un gancho, y -

326143

- 48 -



5. desde éste se hizo subir a rodillos sumergidos, hasta completar en el baño un recorrido de 21 pulgadas. Luego se llevó a una rueda de 50 mm de diámetro, designada en adelante por G-1, y se arrolló tres veces en torno de ella. A continuación, se llevó a una segunda rueda de 125 mm de diámetro, designada en adelante por G-2, alrededor de la cual se arrolló dos veces, G-1 y G-2 giraban ambas a 16 rpm, aplicando así a la fibra un estiramiento preliminar de $2\frac{1}{2}$ veces.
10. Desde G-2, la fibra se pasó por un baño de agua a 98° - 99° C una distancia de 24 pulgadas, y se condujo luego a un carrete de 94,5 mm de diámetro que giraba a 81 rpm. El estiramiento entre G-2 y el carrete fué de 3,83 veces, y el total desde G-1, de 9,6 veces.
15. La fibra continua estirada era de hidrogel tenaz, molecularmente orientada, con denier de 4,2 (seca) por filamento. La hebra húmeda, sin secar, se cortó húmeda en trozos de 2,95 pulgadas, y se blanqueó luego sumergiendo los trozos discontinuos -
20. una hora en una solución acuosa a 1% de peróxido de hidrógeno, mantenida a 120° C; a continuación se lavó. La fibra cortada húmeda, sin ondular aún, se secó en una corriente de aire a 150° C. Durante el secado, las fibras cortadas se ondularon mucho, y adquirieron en
25. seco un tacto de cuerpo. El denier por filamento, - después de secar (con retracción), fué de 4,9.
30. Sumergida la fibra en agua a 140° C, no perdió ondulación y pudo secarse de nuevo hasta - adquirir cuerpo. Como 100° C se consideran en general como temperatura tipo para lavar lana, los resultados

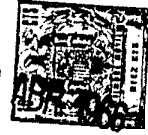


de este ensayo muestran que la fibra textil cortada podría servir para aplicaciones en que interese la persistencia de cuerpo o de elasticidad, como ocurre en la fabricación de mantas, tejidos y similares.

5. EJEMPLO 2º

- Un copolímero de 95% de acrilonitrilo y 5% de acrilato de metilo, con un peso molecular medio aproximado de 80000, determinado midiendo la viscosidad según la ecuación de Staudinger, se hiló en forma de solución a 7,12% en tiocianato de calcio acuoso a 48%. La viscosidad de esta solución era de 21,8 segundos, medida por lo que tardaba en caer una bola de metal Monel de 1/8 de pulgada de diámetro a través de 20 cm de la solución a 61°C. La hebra -
10. extruida se coaguló según se describe en el ejemplo 1º, y luego se estiró 10,5 veces en agua a 98°C; seguidamente se arrolló con tensión en carretes. La hebra de hidrogel se equilibró o aligeró con aire -
15. a diversos grados de humedad relativa, a 70°C, evitando su contracción, y después se cortó en trozos y se secó en estado de relajación total. La siguiente tabla expone la contracción y la ondulación con diversos grados de humedad:
- 20.

Humedad relativa (%)	Agua de la fibra de hidrogel (%)	Agua de la fibra bien seca (%)	Ondulación de la fibra cortada.
Hidrogel húmedo	68.4	215.0	Buena
100	40.5	68.0	Buena
90	22.8	29.5	Bastante buena
80	13.3	15.3	Suficiente
72	8.8	9.8	Nula
56	4.3	4.5	Nula
39.5	1.96	2.0	Nula



De la tabla se desprende que el grado de ondulación depende en gran parte de la proporción de agua de la fibra dejándola secar sin tensión, o sea bien relajada ó floja.

5. EJEMPLO 3º

- La misma hebra de hidrogel producida y ensayada como en el ejemplo 2º sirvió para este. La porción continua se cortó húmeda en trozos discontinuos, que se sumergieron cinco minutos en agua hirviente. Después de retirarlas del agua caliente y secarlas, se apreció que las fibras cortadas presentaban una buena ondulación. Su lustre era mucho menor que el de la fibra cortada seca, que se onduló al encoger durante el secado, como en el ejemplo 2º.
10. La contracción de la fibra cortada de hidrogel en agua hirviente era de 29%.

EJEMPLO 4º.-

- Se disolvió 1 parte de acrilonitrilo en 14,68 partes de agua a 40°C. A esta solución se añadieron 0,0075 parte de metabisulfito sódico y 0,0075 parte de persulfato de amonio. La mezcla de polimerización se tuvo dos horas a 40°C, y después se separó el poliacrilonitrilo por filtración, se purificó lavándolo, y se secó. El peso molecular medio del poliacrilonitrilo, calculado por la ecuación de Staudinger a partir de la viscosidad de una solución del mismo en dimetilformamida, fué de 141000 aproximadamente.
- 20.
- 25.

- Se disolvió 1 parte del poliacrilonitrilo en 13,28 partes de solución acuosa a 48% -
- 30.



- de tiocianato de calcio, para obtener una solución de 208 segundos de viscosidad, medida por el tiempo de caída de una bola de metal Monel de 1/8 de pulgada de diámetro a través de 20 cm de la solución a -
5. 61°C. La solución en tiocianato cálcico del poliacrilonitrilo se extrudió, después de calentarla previamente, a través de una hilera con múltiples orificios, en agua a 1°C-2°C. La hebra de gel multifilamentosa se condujo una distancia de 13 pies a través
10. del baño, y se estiró después 715% en un baño de agua a 99°C.

- La hebra de gel estirada se cortó en trozos de 6 pulgadas, y se sumergió en una emulsión mantenida a 50°C, que contenía 1% de sulfato ácido de octadecilguanidina (antistático) y 0,5% de estearato de butilo (lubricante). Después de este tratamiento en emulsión, la fibra cortada de gel se secó sin tensión en una corriente de aire. La fibra cortada seca de poliacrilonitrilo adquirió una buena
15. ondulación durante el secado. El tratamiento en emulsión dió un producto naturalmente (espontáneamente) ondulado, que no se cargaba de electricidad estática al manipularlo.
- 20.

EJEMPLO 5º

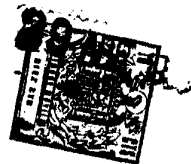
25. Se disolvió 1 parte de acrilonitrilo en 15,38 partes de agua a 40°C. A esta solución se añadieron 0,00125 parte de metabisulfito de sodio y 0,00125 parte de persulfato de amonio. La mezcla de polimerización se mantuvo dos horas a 40°C, y después se separó el poliacrilonitrilo por filtración,
- 30.

326143



se purificó lavándolo, y se secó. El peso molecular medio, calculado por el método descrito en el ejemplo 4^o, era de unos 134200.

- Se disolvió 1 parte del poliacrilo
5. nitrilo en 13,3 partes de tiocianato de calcio acuoso a 48%, para obtener una solución de 143 segundos de viscosidad, medida por el tiempo de caída de una bola de metal Monel de 1/8 de pulgada de diámetro a través de 20 cm de la solución a 61°C. La solución
 10. en tiocianato cálcico del poliacrilonitrilo se extruyó, tras calentarla a unos 90°C en la cabeza de hilera antes de la extrusión, a través de una hilera de orificios múltiples, en un baño coagulante de agua a 0,5°C. La hebra se condujo una distancia de 13
 15. pies por el baño coagulante, y se arrolló 2½ veces en torno de una rueda. Desde el baño coagulante, la fibra gelificada se pasó por un baño de estirar, de agua a 99°C, a una segunda rueda, alrededor de la cual se arrolló tres veces. La velocidad superficial de esta
 20. segunda rueda era nueve veces mayor que la de la primera. La fibra estirada tenía un denier de 2,5 por filamento. Se cortó luego en trozos de 6 pulgadas, que se sumergieron en una dispersión de 0,5 g/litro de un colorante rojo al acetato, más concretamente,
 25. de 4[di-(p-hidroxietil)-amino'-2-metil-4'-nitroazobenzeno, en agua a 50°C. Después de agitar en esta dispersión tintórea durante dos horas, la fibra de gel se retiró, se lavó con agua, y se dejó secar sin tensión. Una vez seca, la fibra quedó uniformemente
 30. tñida, y bien ondulada.

EJEMPLO 6º

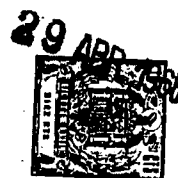
- Se preparó un copolímero de alcohol alílico y acrilonitrilo mezclando primero 240 partes de acrilonitrilo seco y 267 partes de alcohol alílico con 3667 partes de agua, y manteniendo la temperatura de la mezcla a 40°C. A la solución acuosa de monómeros se añadió 1 parte de nitrato de plata (0,375% del peso de los monómeros secos) disuelta en 16,7 partes de agua, e inmediatamente después, 2 partes de persulfato de amonio (0,75% en peso de los monómeros secos) disueltas en 16,7 partes de agua. La mezcla se agitó durante cuatro horas, después de añadir el catalizador. El copolímero resultante de acrilonitrilo y alcohol alílico se separó por filtración, se lavó bien con agua, se secó, y se redujo a polvo fino en un molino de bolas. El peso molecular medio del copolímero, calculado por el método descrito en el ejemplo 4º, era de unos 64000. Por los resultados de un análisis de nitrógeno, se calculó que el copolímero contenía un 2,9% en peso de alcohol alílico copolimerizado.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Se disolvió 1 parte de este copolímero en 13,3 partes de tiocianato de calcio acuoso a 48%, para formar una solución hilable con un 7% de copolímero. Esta solución se filtró y se desaireó antes de hilarla.
- 25.

- La solución de tiocianato cálcico del copolímero se extrudió, tras precalentarla a unos 70º-80ºC en la cabeza de hilera, justamente antes de la extrusión, a través de una hilera con 40 orificios
- 30.

326143

- 54 -



- de 120 micras de diámetro, en un baño coagulante de agua mantenido entre 1º y 2ºC. La hebra se condujo por el baño un trecho de 230 cm, y luego se estiró - aproximadamente 1150-1200% entre dos ruedas, sumergida en agua, que se mantuvo a 98º-100ºC.
- 5.

- El gel de copolímero estirado contenía un 65,8% en peso de agua. La porción continua de fibra gelificada se cortó en trozos de 6 pulgadas de longitud, y una tira de ellos se dejó secar a temperatura ambiente, en un estado de relajación total. Los trozos discontinuos de fibra de hidrogel adquirieron una ondulación pronunciada durante el secado, y la fibra cortada, completamente seca, conservó la ondulación natural así producida.
- 10.

15. EJEMPLO 7º

- Se mezclaron unas 1958 partes de agua con 133,3 partes de acrilonitrilo, a 9ºC. Luego se elevó la temperatura a 40ºC, y a la solución acuosa de acrilonitrilo se añadió 1 parte de persulfato de amonio disuelta en 16,7 partes de agua, e inmediatamente después, 1 parte de metabisulfito de sodio disuelta asimismo en 16,7 partes de agua. Al cabo de unos cinco minutos de reacción, se agregó una solución de 2,5 partes de sulfato de sodio en 8,3 partes de agua. La reacción prosiguió dos horas a 40ºC, agitando, después de añadir el catalizador. El poliacrilonitrilo resultante se separó por filtración, y se lavó con agua hasta que las lavaduras no revelaron sulfato con cloruro de bario. El polímero lavado se secó, y se redujo a polvo fino en un molino de
- 20.
- 25.
- 30.



bolas. El peso molecular medio del polímero, calculado por el método descrito en el ejemplo 4^o, se aproximaba a 121000.

5. Se añadió 1 parte de poliacrilonitrilo, preparado como queda descrito, a 15,7 partes de solución acuosa a 52,5% de tiocianato de calcio. La mezcla se calentó a 45°C, y se agitó hasta disolver todo el polímero. Luego se filtró y se desaireó para hilarla.
10. La solución hilable se extrudió, después de calentarla previamente a unos 80°C en la cabeza de hilera, inmediatamente antes de la extrusión, a través de 40 orificios de 120 micras de diámetro, a razón de 2,97 cm³/min, en un baño coagulante de agua mantenido entre 0° y 1°C. La fibra o hebra coagulada se llevó después a un baño de agua mantenida a unos 99°C, donde la hebra se estiró aproximadamente 550% entre dos ruedas situadas fuera del baño.
15. La cuerda continua de fibra o hebra gelificada se ajustó a 92% de humedad relativa durante unas 16 horas, a tensión suficiente para que no se contrajera, y conservase su longitud inicial. Se determinó la humedad de la fibra acondicionada, se cortó en trozos de 6 pulgadas, y el gel se dejó secar a temperatura ambiente, en un estado de relajación total. Los resultados fueron:
- 20.
- 25.

Humedad relativa (%)	Agua en la fibra de hidrogel (%)	Agua en la fibra bien seca (%)	Ondulación en la fibra cortada
92	18,7	23,0	Bastante buena

326143

- 56 -



- Los expertos en la materia comprenderán desde luego que el invento no se limita a los productos de polimerización y sus soluciones, las condiciones de hilatura y los métodos de estirar la
5. fibra o cuerda de fibras, concretamente descritos aquí y representados en las figuras de los planos anexos. Así, en lugar de los copolímeros particulares empleados en algunos ejemplos, se pueden emplear otros copolímeros cualesquiera de acrilonitrilo, termoplásticos solubles, que contengan en sus moléculas un promedio no menor de 85% de acrilonitrilo combinado. Ejemplos de tales copolímeros son los que contienen en sus moléculas 85 a 98 ó 99% de acrilonitrilo y 15 a 1 ó
10. 2% de alcohol alílico, alcohol metálico, acrilamida, metacrilamida o un acrilato de levialquilo, (por ejemplo, acrilato de metilo, etilo, propilo, butilo, etc). Proporciones similares son también válidas con copolímeros de acrilonitrilo y otros comonomeros, de los cuales se han citado anteriormente numerosos ejemplos.
15. 20.

- Si la fibra cortada se ha de tratar con un agente antistático, se puede aplicar éste a la fibra gelificada o cuerda de fibras por cualquier medio adecuado, y mejor en forma de dispersión líquida, en particular acuosa. Esta puede contener cualquier cantidad de antistático, pero la usual es de 0,5 a 5% en peso, aproximadamente. La dispersión se aplica, por ejemplo, sumergiendo la fibra o cuerda en ella, o poniéndola en contacto con ella mediante
25. aspersion o de otro modo. Al aplicar la dispersión,
- 30.



- se prefiere calentarla a elevada temperatura, por ejemplo, entre 45° ó 50°C y unos 95°C, y en algunos casos, a 100°C. Con algunos antistáticos, la dispersión que los contiene puede aplicarse a temperatura ambiente (20°-30°C) o hasta 45°C; pero tales temperaturas son a veces menos convenientes que otros antistáticos, por ser más difícil mantenerlos dispersos - por igual en agua u otro medio de dispersión volátil a las temperaturas más bajas. La fibra o cuerda de fibras tratada, y parcialmente seca o no, como queda descrito con referencia al material no tratado, se corta luego en trozos discontinuos, y se seca en estado de relajación total, según se ha mencionado. La cantidad de antistático presente en la fibra cortada seca ondulada o rizada, o sobre ella, puede variar - considerablemente, pero de ordinario corresponde su peso a un 0,2 a 0,4% de la fibra cortada seca sin tratar.
- 5.
- 10.
- 15.

- La composición aprestante antistática puede aplicarse desde luego a la fibra ondulada, pero esto no ofrece ninguna ventaja particular.
- 20.

- Si se quiere, la fibra gelificada sin secar o secada en parte se puede teñir, por ejemplo, con un colorante de acetato, después de cortarla en trozos discontinuos, y antes de secarla por completo en estado de relajación total, para dotarla de una ondulación natural; o bien se tiñe la fibra ondulada seca. Asimismo es posible aplicar de modo análogo varios otros agentes, a la fibra sin secar o seca en parte, antes de cortarla en trozos, o a la fi-
- 25.
- 30.



bra cortada, ondulada y seca, según se quiera o lo -
exijan las circunstancias.

5. El presente invento ofrece un método eficaz y económico de producción de una fibra sintética ondulada o rizada, a partir de un producto de polimerizar acrilonitrilo que contenga en sus moléculas un promedio no menor de un 85% en peso de acrilonitrilo combinado. La fibra se ondula sin necesidad de deformación mecánica (artificial). El grado de ondulación puede variar materialmente retirando tan sólo 10. lo parte del agua de la fibra gelificada, mientras se mantiene tensa, antes de secarla por completo en un estado de relajación total. La ondulación es muy persistente, y no desaparece por lavado ordinario o limpieza en seco. Según se ha mencionado antes, la fibra ondulada posee notables propiedades, que la hacen 15. muy adecuada para diversas aplicaciones en la manufactura de telas, alfombras, aislantes y otras.

N O T A

20. 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 25. principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA PRODUCCION DE UNA FIBRA SINTETICA ONDULADA"; caracterizándose por lo siguiente: 30.



- 1ª.- Procedimiento continuo para la producción de una fibra sintética ondulada, a partir de un producto de polimerizar acrilonitrilo que contiene en sus moléculas un promedio no inferior a
5. 85% en peso de acrilonitrilo combinado; caracterizado porque comprende extruir continuamente el producto en forma de fibra, partiendo de una solución coagulable en agua, en una solución acuosa concentrada de una sal hidrosoluble que ceda iones muy hidratados
 10. en solución acuosa; inmediatamente después, poner la masa extrudida, en continuo movimiento, en contacto con un coagulante líquido acuoso, a una temperatura no superior a +10°C, a fin de precipitar de la citada solución el producto en forma de fibra gelificada
 15. estirable; estirar continuamente dicha fibra, no menos de un 100%, en presencia de humedad y a una temperatura del orden de 70° a 110°C; cortar la porción continua de fibra de hidrogel, estirada y contráctil, en trozos discontinuos, mientras aquélla contiene un
 20. 13 a 75% en peso de agua, y en correspondencia, un 87 a 25% del precipitado producto de polimerización; y secar los trozos discontinuos de la fibra cortada, en estado de relajación total, a fin de obtener una fibra ondulada ó rizada de dicho producto de polimerización.
 - 25.

- 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la solución coagulable en agua del producto soluble de polimerizar acrilonitrilo es una solución de dicho producto en otra
30. disolución acuosa concentrada de tiocianato de sodio.

326143

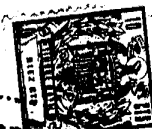
29



- 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende hilar de continuo una solución coagulable en agua de un producto de polimerizar acrilonitrilo que contiene en sus moléculas un promedio no menor de 85% en peso de acrilonitrilo combinado, en un coagulante líquido compuesto principalmente de agua; el citado producto de polimerización se disuelve en una solución acuosa concentrada de una sal hidrosoluble que cede iones muy hidratados en solución acuosa, y el coagulante está a una temperatura aproximada de -15° a $+15^{\circ}\text{C}$, con lo que se obtiene una fibra hilada estirable en estado de hidrogel; estirar continuamente la fibra gelificada, por lo menos un 100%, mientras pasa por agua mantenida a una temperatura de 70° a 100°C aproximadamente; recoger sin interrupción varios trozos continuos de la fibra estirada, en forma de cuerda continua; cortar esta cuerda de fibras de hidrogel estiradas y contráctiles en trozos discontinuos, mientras contengan un 13 a 75% en peso de agua, y en correspondencia, un 87 a 25% del producto de polimerización mencionado; y secar los trozos discontinuos de la cuerda cortada, en un estado de relajación total, a fin de obtener una fibra sintética textil con ondulación natural.

- 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende calentar la citada solución del producto polimerizable a una temperatura suficientemente elevada para reducir su viscosidad; extruir continuamente la solución en

29 APR 1966



5. forma de fibra mientras se calienta, sumergiéndose inmediatamente después de la extrusión, la fibra extruída, en continuo movimiento, en un líquido coagulante compuesto principalmente de agua, a una temperatura no más alta de $+5^{\circ}\text{C}$, para obtener una fibra gelificada estirable; estirar continuamente esta fibra, no menos de 100%, en presencia de agua, a una temperatura del orden de 70° a 100°C , mientras se halla en una línea tangente a dos superficies circulares giratorias, entre las cuales no haya ningún otro punto de contacto sólido de fricción; y una de las cuales gira a mayor velocidad periférica que la otra, a fin de mantener la fibra gelificada a una tensión suficiente para estirla por lo menos 100%; cortar
10. la porción continua de fibra de hidrogel estirada y contráctil mientras contiene un 40 a 75% en peso de agua, y en correspondencia, un 60 a 25% del citado producto de polimerización; y secar los trozos discontinuos de la fibra cortada, en un estado de relajación total, a fin de obtener una fibra ondulada del citado producto de polimerización.

- 5^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende hilar sin pausa la solución coagulable en agua en un baño
25. de hilatura mantenido a una temperatura del orden de -15°C a $+10^{\circ}\text{C}$, y compuesto principalmente de agua, a fin de obtener una fibra hilada estirable en estado de gel; aplicar a la fibra gelificada, mientras avanza de continuo en espiral, en contacto con una superficie giratoria lisa, un agente líquido acuoso, a
- 30.

326143

- 62 -



- una temperatura del orden de 0° a +10°C, a fin de -
eliminar de la fibra gelificada cualquier indicio -
de tiocianato residual en la misma; estirar conti-
nuamente la fibra gelificada así tratada, entre un
5. 200 y un 2000%, en presencia de agua y a una tempe-
ratura del orden de 90 a 100°C; recoger varios tro-
zos contínuos de la fibra estirada, en forma de cuer-
da contína; cortar la cuerda de fibra de hidrogel -
estirada y contráctil en trozos discontinúos, mientras
10. contenga un 40 a 75% en peso de agua, y en correspon-
dencia, un 60 a 25% del mencionado producto de polime-
rización; y secar los trozos discontinúos de la cuer-
da cortada, en un estado de relajación total, a fin
de obtener una fibra cortada ondulada de dicho pro-
ducto de polimerización.
15.

- 6ª.- Procedimiento, según la rei-
vindicación 5, caracterizado porque el tiocianato -
hidrosoluble es el de clacio, y la cuerda de fibra -
de hidrogel estirada contráctil se corta en trozos -
20. discontinuos mientras contiene un 60 a 70% en peso -
de agua.

- 7ª.- Procedimiento, según la rei-
vindicación 1, caracterizado porque el peso molecu-
lar del poliacrilonitrilo es del orden de 15.000 a -
25. 300.000.

- 8ª.- Procedimiento según la rei-
vindicación 1, caracterizado porque el producto de -
polimerizar acrilonitrilo tiene un peso molecular del
orden de 50.000 a 150.000, y constituye un 7 a 20% en
30. peso de la solución de tiocianato hidrosoluble; la -



326143

solución coagulable en agua del producto de polimerización de acrilonitrilo tiene una viscosidad de - 10 a 500 segundos.

- 5. 9ª.- Procedimiento continuo para la producción de una fibra sintética ondulada; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria y en los adjuntos dibujos.

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

Madrid,

29 ABR. 1966

AMERICAN CYANAMID COMPANY,

J. GOMEZ ACEDO Y MODEVA
p. p. Firmador: F. Hernández Ruiz

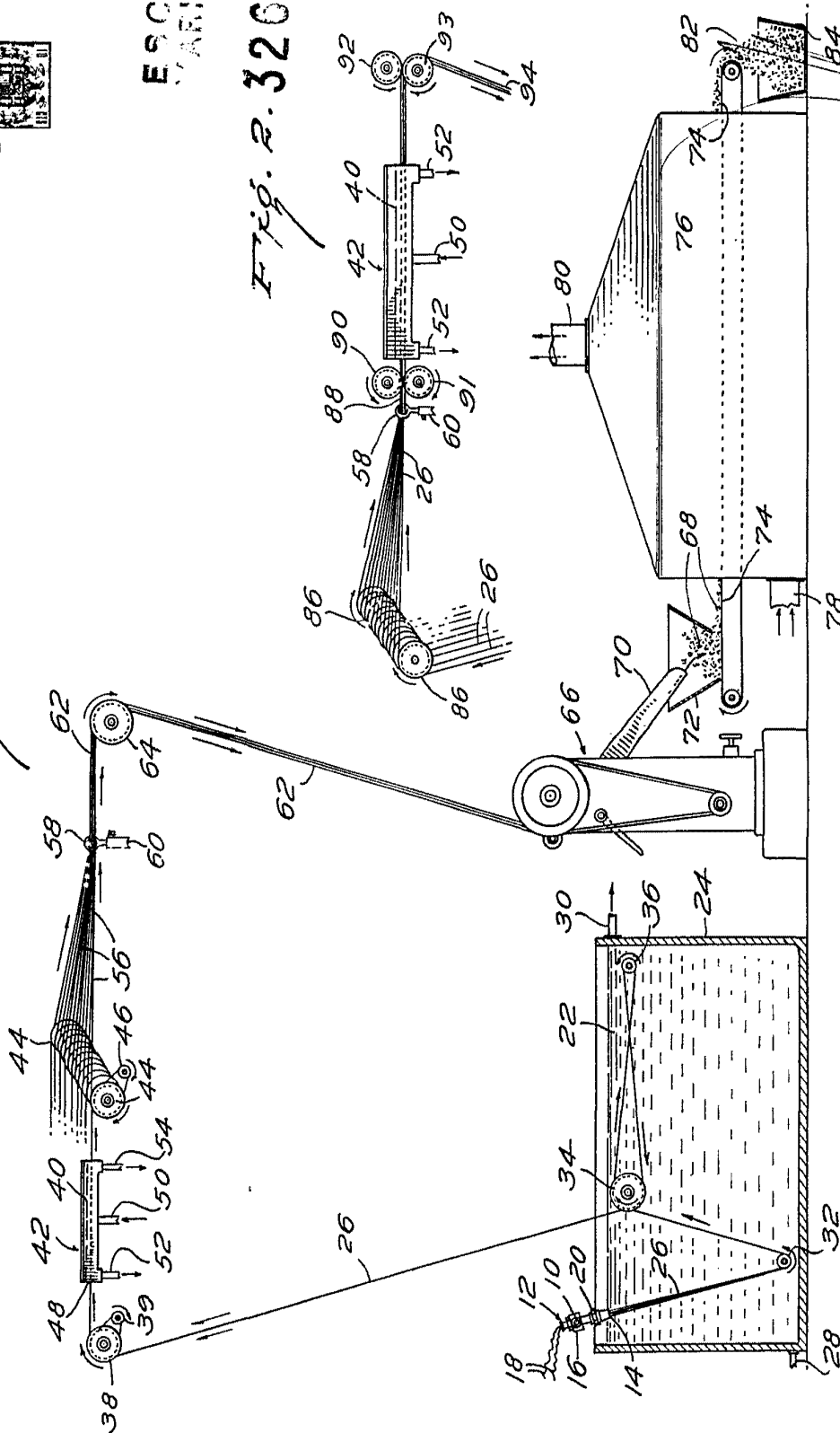
326143



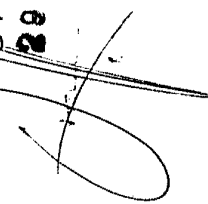
ESCILLA
CARBONADA

Fig. 2. 326143

Fig. 1.

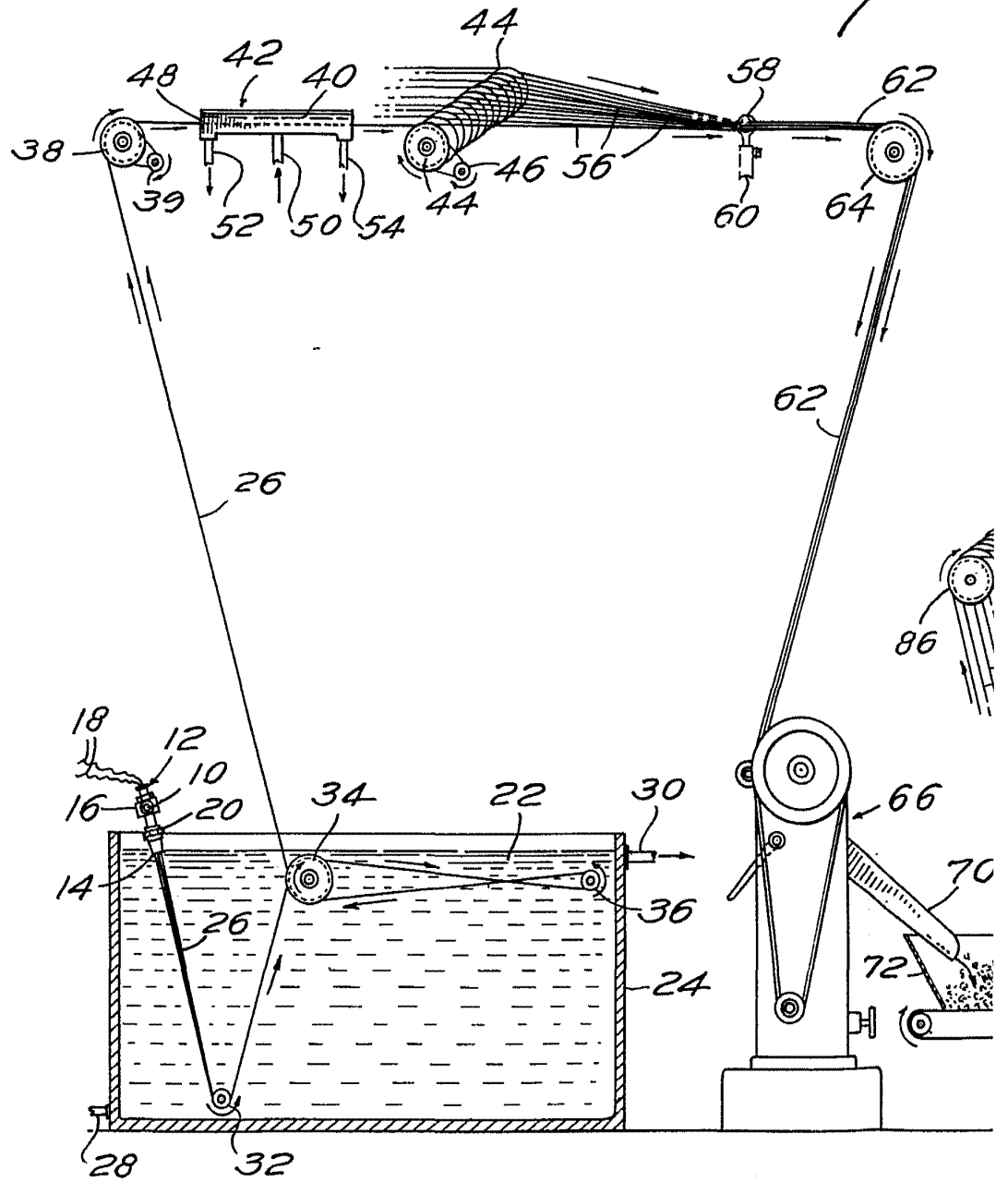


29
Abr. 1906



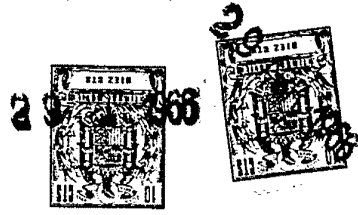
323-2

Fig. 1



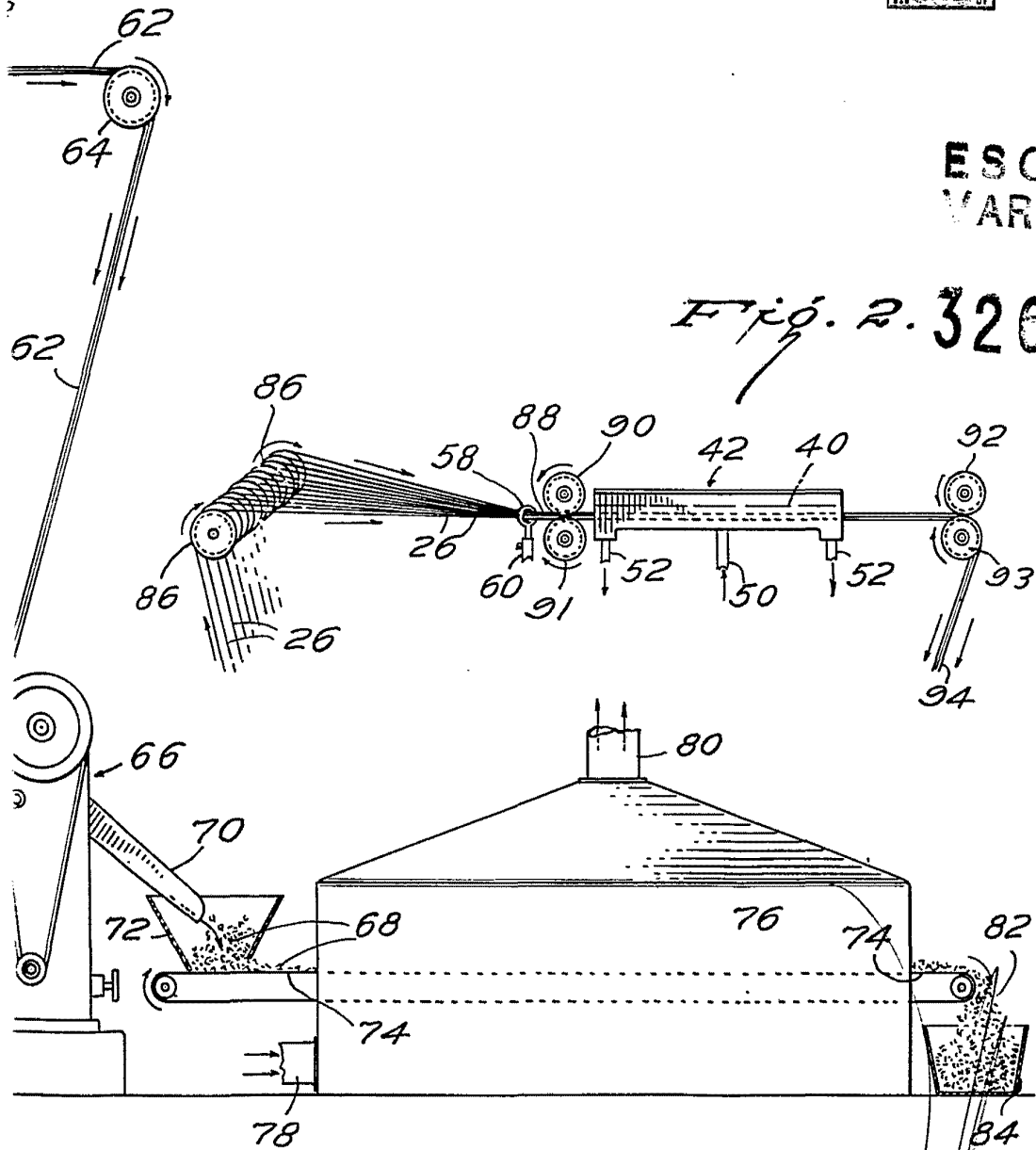
326143

Fig. 1.



ESCALA VARIABLE

Fig. 2. 326143



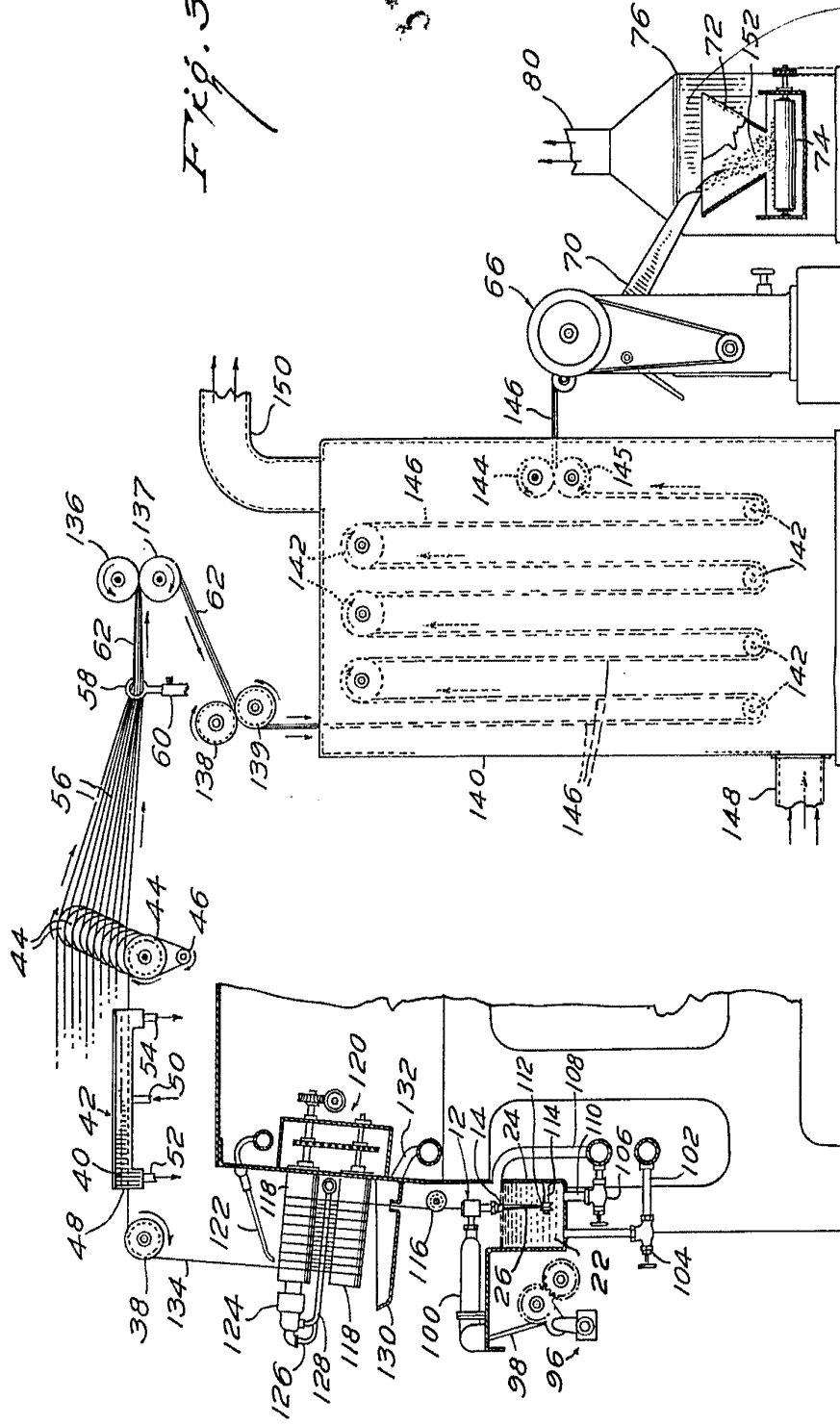
29 ABR. 1966

[Handwritten signature]
M. GONZALEZ

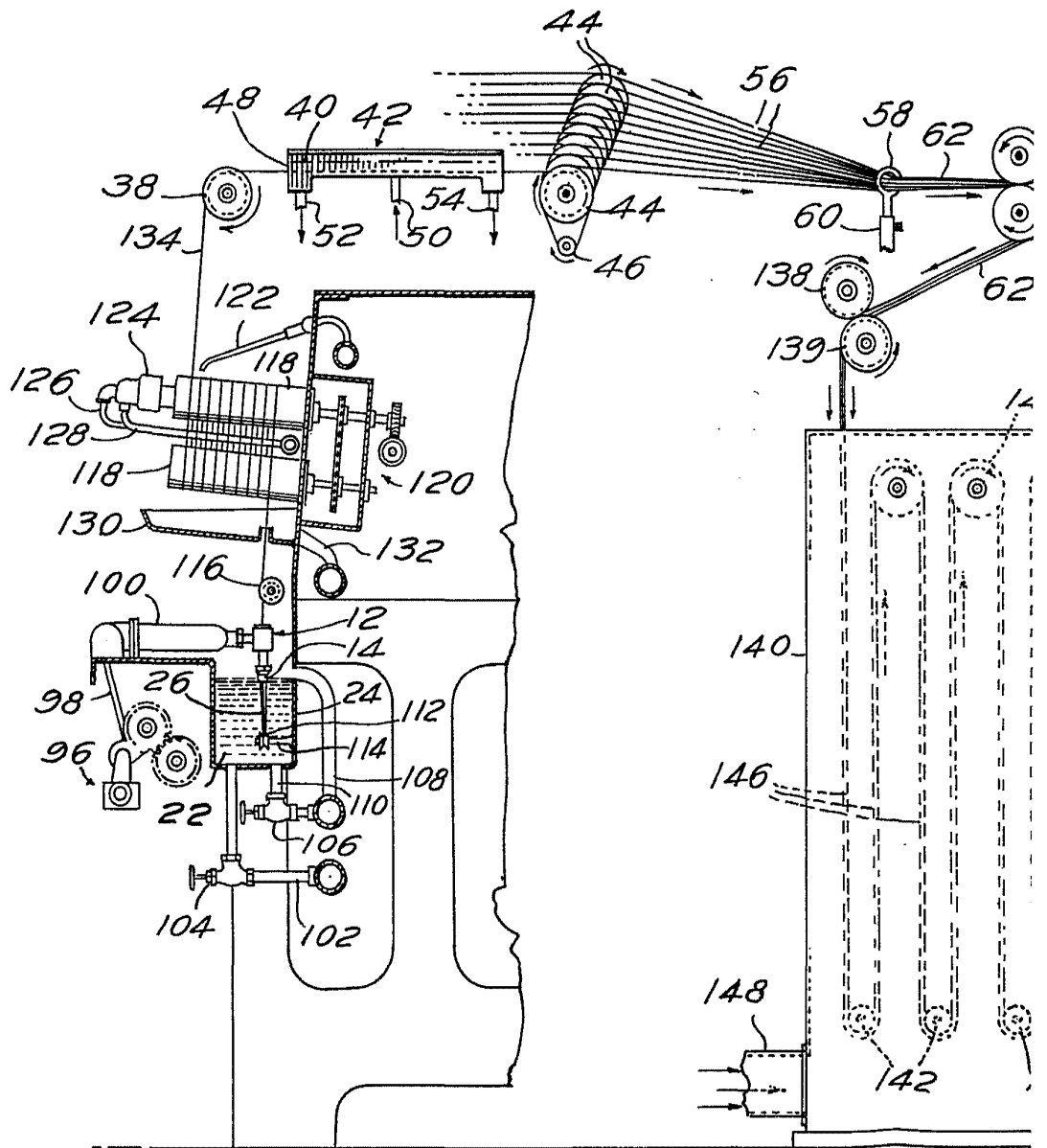


320145

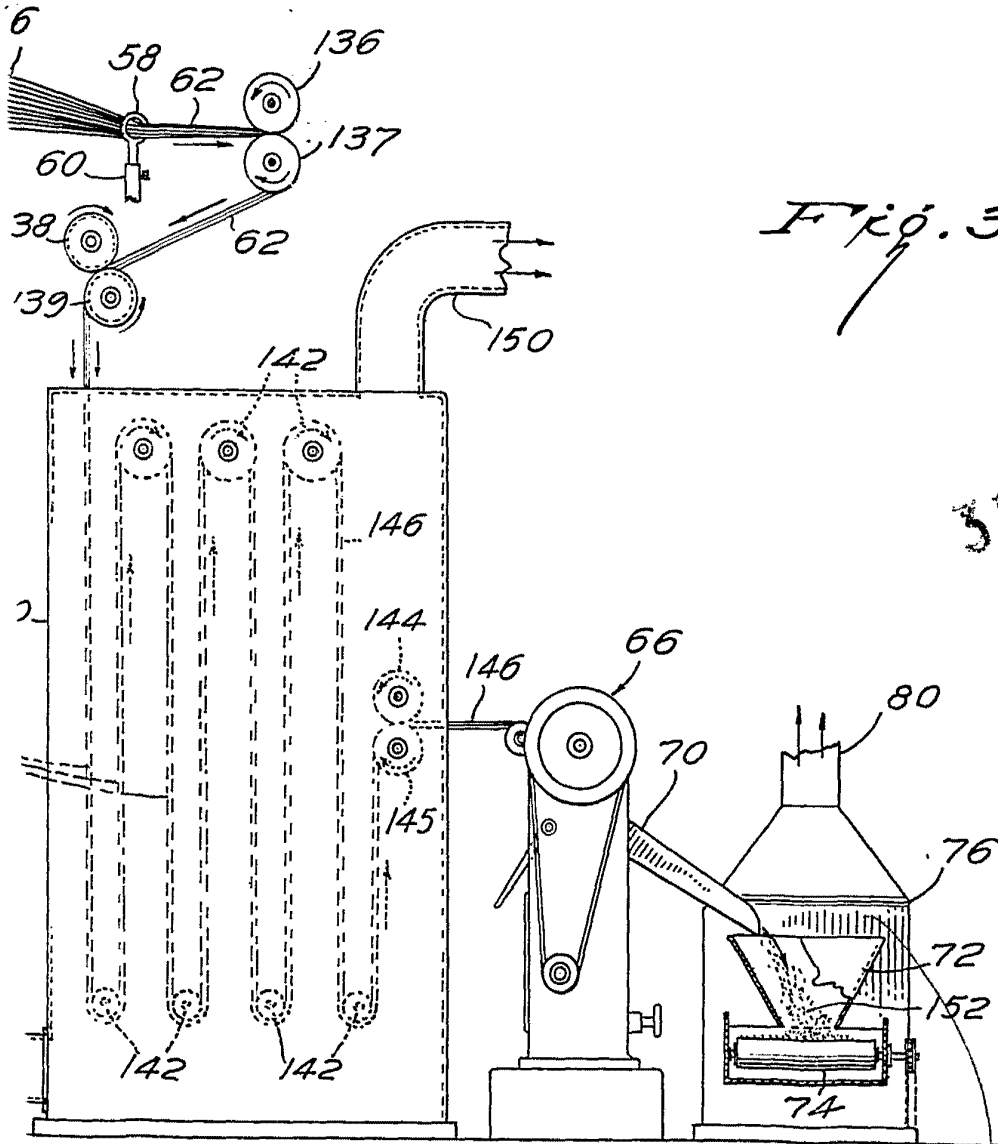
FIG. 3.



Patented May 1956



320143



ESCALA
VARIABLE

F. kő. 3.

320143

29 APR 1966

[Handwritten signature]

Matr...
L. ERŐZ...