



326194

PATENTE DE INTRODUCCION

=====  
Your Case No. 11.623  
=====

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

" Procedimiento para la obtención de artículos conformados a partir de poliacrilonitrilo termoplástico "

.==.==.==.==.

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

.==.==.==.==.

El presente invento se refiere a la preparación de artículos conformados a partir de polímeros y de copolímeros de acrilonitrilo. Se refiere más particularmente a un procedimiento de fabricación de artículos conformados, por ejemplo en forma de fila



mentos (de cabo único o de cabos múltiples), vástagos, tubos, películas, cintas, hojas, etc, a partir de un producto termoplástico soluble, producto de polimerización de una masa polimerizable compuesta esencialmente de acrilonitrilo.

5.

Se han sugerido ya diferentes métodos para la fabricación de filamentos, de películas y otros artículos conformados a partir de poliacrilonitrilos (polímeros de acrilonitrilo) y de copolímeros o interpolímeros

10.

compuestos en su mayor parte de acrilonitrilo y de una menor proporción de uno o de varios otros monómeros. Por ejemplo, en la patente americana 2.117.210 de 19 de agosto de 1935 se ha propuesto disolver poliacrilonitrilo en un compuesto de amonio cuaternario, más particularmente un compuesto piridino tal como el cloruro de

15.

bencilpiridino y utilizar la solución así obtenida para la fabricación de películas, hilos y otros artículos conformados. En otra patente americana, nº 2.140.921 del 6 de diciembre de 1935, se ha propuesto disolver

20.

diferentes compuestos de polivinilo comprendido el poliacrilonitrilo y copolímeros de acrilonitrilo con otro compuesto vinílico en soluciones acuosas concentradas de sales minerales (sales metálicas), por ejemplo los cloruros, bromuros, yoduros, ticianato, percloratos y

25.

nitratos y utilizar las soluciones obtenidas en la fabricación de hilos, de películas. Se han descrito igualmente en las patentes americanas 2.404.713 de 23 de junio de 1943, 2.404.714/722 de 4 de noviembre de 1944,

30.

2.404.723 de 10 de noviembre de 1944, 2.404.724 de 18 noviembre de 1944, 2.404.725 de 18 noviembre de 1944,

30



- 3 -

326194

- 2.404.726 de 18 noviembre de 1944, 2.404.727 de 14 de Diciembre de 1944 y 2.404.728 de 11 de mayo de 1945, diferentes soluciones en disolventes orgánicos de poliacrilonitrilo y de copolímeros que comprendan al menos 85% en peso de acrilonitrilo con otro monomero, así como el empleo de este tipo de solución para obtener películas, filamentos, etc., a partir de estas substancias. En la mayor parte de estas últimas patentes se hace referencia a las dos patentes mencionadas en primer término, así como a las dificultades planteadas cuando se ha intentado producir filamentos útiles y otros artículos conformados a partir de soluciones de poliacrilonitrilo del género propuesto por estas dos patentes.
- 5:
- 10.
15. El presente invento se basa en el descubrimiento de que es posible producir películas, filamentos, hilos y otros artículos de forma susceptibles de tinte, a partir de productos de la polimerización de acrilonitrilo del tipo definido de una forma general en el primer párrafo de la presente solicitud y, más especialmente, en las patentes citadas anteriormente y a continuación, haciendo precipitar o coagular el producto de polimerización aproximadamente en su forma deseada a partir de una solución coagulable en agua de este producto (por ejemplo las soluciones acuosas concentradas de sales del tipo descrito en la patente americana 2.141.921 de 6 de diciembre 1935), efectuándose la precipitación poniendo esta solución en contacto con un líquido coagulante frío que contiene agua y, más particularmente, un coagulante cuya temperatura no sobre -
- 20.
- 25.
- 30.



- pasa sensiblemente 10°C. Este coagulante no es un disolvente para el producto de polimerización, más disuelve el disolvente en el cual es disuelto este producto. Se ha comprobado con sorpresa que, manteniendo la temperatura del baño acuoso de coagulación a + 10°C aproximadamente o por debajo, por ejemplo -15°C y + 10°C y, con preferencia, entre -15°C y + 15°C aproximadamente, los gels precitados son generalmente claros, resistentes, dúctiles y que, en forma de filamentos, hilos u otra forma, se puede estirarlos para orientar las moléculas con vistas a aumentar la cohesión, la resistencia a la tracción, la tenacidad, la elasticidad, y mejorar por ende las cualidades del producto terminado. Por el contrario, si se utilizan temperaturas netamente superiores a + 10°C por ejemplo del orden de 20 a 50°C o por encima, los gels precitados son generalmente vaporosos u opacos, poco resistentes, frágiles, poseen una tenacidad o una ductilidad muy débil o nula y no se prestan al estirado para orientar las moléculas y mejorar así las cualidades de la substancia desecada.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- El presente invento se basa en el descubrimiento posterior de que pueden mejorarse sensiblemente las propiedades de los gels precitados realizados en forma, por ejemplo filamentos obtenidos por extrusión e hinchados en agua, que han sido formados en un coagulante líquido frío que comprende agua a una baja temperatura del orden indicado en el párrafo anterior, sometiendo la materia precitada en estado húmedo e hinchada a una tensión, por ejemplo mediante es-
- 25.
- 30.

326 194 30



- tirado, en contacto con humedad o agua y a una temperatura elevada, más especialmente a una temperatura comprendida entre 70°C aproximadamente y 110°C. Es preferible utilizar agua a 70-100°C y,
5. con preferencia, entre 90 y 100°C, como medio fluido con el cual la fibra u otros productos coagulados o precipitados se encuentran en contacto durante la operación de estirado, pero en el caso en que sería preferible utilizar temperaturas superiores
10. a 100°C, por ejemplo 110°C, puede utilizarse una atmósfera de vapor saturada. Para obtener los mejores resultados durante el estirado, es esencial que haya presencia de humedad o de agua. Estirando así el producto precipitado en estado húmedo, más
15. particularmente al menos hasta dos veces su longitud original ( es decir, al menos 100%) y con preferencia entre 3 a 20 o 30 veces su longitud inicial o incluso más, las moléculas son orientadas siguiendo el eje de la fibra y se obtiene un producto que ofrece
20. una mejor resistencia a la tracción, así como una fibrilación pronunciada, una tenacidad, una elasticidad acentuada y otras propiedades netamente mejoradas.
- El tinte de acrilonitrilo polímero y de copolímeros termoplásticos de esta substancia, por ejemplo en forma de películas, filamentos, hilos, etc, ha sido constantemente un problema difícil de resolver y, que se sepa, no se conocía ningún procedimiento satisfactorio o práctico para teñir estos productos de polimerización antes del presente invento.
- 25.
- 30.

326194

30



- 6 -

Otra característica del presente invento es-  
ta basada en el descubrimiento de que los productos  
termoplásticos, tintes, productos de polimerización  
de una masa polimerizable que comprende principalmen-  
te acrilonitrilo, por ejemplo acrilonitrilo polímero,  
5. pueden producirse poniendo en contacto una masa hin-  
chada en agua de un producto de polimerización con  
una tintura al acetato, por ejemplo templando esta  
masa en un baño acuoso que contenga un tinte de este  
10. género (como es bien conocido en la técnica, las tin-  
turas al acetato son las que resultan eficaces en la  
tintura del acetato de celulosa, y forman una cate-  
goría bien conocida en el comercio.)

Resultó por completo sorprendente o inespe-  
15. rado comprobar que tales gels, se hallasen o no orien-  
tados, se prestaban al tinte con una tintura al ace-  
tato, teniendo en cuenta que los productos, por ejem-  
plo los filamentos, obtenidos por una desecación to-  
tal de estos gels, lo mismo que los que resultan de  
20. un hilado o filtrado en seco de una solución, a base  
de disolvente orgánico, del producto de polimeriza-  
ción, son generalmente insensibles a la acción de una  
tintura al acetato en las mismas condiciones que las  
utilizadas para teñir el gels. En otras palabras, la  
25. adsorción de tintura de acetato por estos productos  
es o bien nula o de un grado extremadamente débil,  
de suerte que había que contar con que esto fuera  
igualmente aplicable a los cuerpos esponjados en agua,  
sobre todo en el caso de substancias que han sido  
30. orientadas por ejemplo por estirado y en las cuales



la estructura de gel es extremadamente compacta y coherente.

Otra característica del presente invento se halla basada en el descubrimiento posterior de que es posible prolongar la duración de vida en forma de gel de un producto termoplástico, esponjado en el agua, producto de polimerización de una masa polimerizable que comprende esencialmente acrilonitrilo, poniendo tal producto en contacto con las soluciones acuosas de un humectante, por ejemplo sumergiendo el producto en una solución acuosa de un humectante que comprende un compuesto polihidroxiado, más particularmente un alcohol polihidroxiado, tal como el glicol dietileno, glicerina y diglicerina.

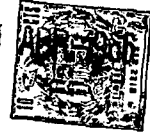
El invento se comprenderá mejor si se refiere a la descripción más detallada que sigue, considerando el plano anexo, en el cual:

La figura 1 es una vista esquemática de una forma de aparato que puede utilizarse para la aplicación del invento y que ilustra éste;

La figura 1a es una vista a mayor escala, y en sección parcial, de una parte del aparato representado en la figura 1, y

Las figuras 2 a 6 son vistas esquemáticas que muestran variantes de realización del invento.

Para la aplicación del invento, se prepara en primer lugar un polímero o copolímero de acrilonitrilo según los procedimientos en adelante bien conocidos por los especialistas en la cuestión. En la preparación de copolímero se utiliza una mezcla de monómeros que com -



- Prenda principalmente, es decir, una proporción preponderante en peso de acrilonitrilo, constituyendo éste al menos 85% en peso aproximadamente de la mezcla de monómeros. Si hay menos de un 50% en peso aproximadamente de acrilonitrilo en la mezcla
5. de monómeros, no se obtienen integralmente las ventajas ofrecidas por el presente invento cuando se trata el copolímero resultante según el método del invento. Por consiguiente, la mezcla de monómeros deberá contener sensiblemente más de 50% en peso de
10. acrilonitrilo, o sea por ejemplo de 55 a 99,5%. A título de ejemplo de monómeros que pueden ser copolimerizados con el acrilonitrilo en las proporciones indicadas anteriormente, con vistas a la obtención
15. de un copolímero y más particularmente un copolímero termoplástico, pueden citarse compuestos que contengan un solo agrupamiento  $\text{CH}_2 = \text{C} <$ , por ejemplo los ésteres vinílicos y sobre todo los ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados,
20. tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, etc., los ácidos acrílico y acrílico (metacrílico, etacrílico, etc) y los ésteres y amidas de tales ácidos (por ejemplo acrilatos y metacrilatos de metilo, etilo, propilo, butilo, etc,
25. acrilamida, metacrilamida, N-metil etil-propil-metilo, etc, acrilamidas y metacrilamidas, etc), metacrilonitrilo, etacrilonitrilo y otros acrilonitrilos sustituidos por radicales hidrocarbonados, y numerosos otros compuestos vinílicos, acrílicos y otros que son
30. copolimerizables con acrilonitrilo para formar copoli



meros termoplásticos. Se puede igualmente copolimerizar con acrilonitrilo ésteres alquílicos de ácidos policarboxílicos alfa, beta, o saturados para obtener copolímeros que convienen a la realización del presente invento, por ejemplo los ésteres dimetílicos - etílicos- propílicos - butílicos, etc, de los ácidos maleico, fumárico, citracónico, etc.

5. Un procedimiento apropiado de polimerización de acrilonitrilo monómero o de una mezcla de monómeros consiste en operar una emulsión acuosa utilizando un catalizador conveniente de polimerización, por ejemplo persulfato amónico. Pueden utilizarse sin embargo otros procedimientos de polimerización, por ejemplo del género descrito en la patente americana nº 2.160.054 de 23 de marzo de 1933. El acrilonitrilo polímero o copolímero puede tener cualquier peso molecular apropiado, pero de ordinario éste se sitúa entre 15.000 y 300.000 o más, tal y como se calcula a partir de medidas de viscosidad con ayuda de la ecuación de Staudinger (ver patente americana nº 2.404.713 del 23 de junio de 1943).

10. El acrilonitrilo polímero o copolímero se disuelve después en un disolvente a partir del cual se precipita o coagula el polímero (o copolímero) cuando se pone en contacto la solución (por ejemplo inmediatamente después de la extrusión) con agua, que se encuentra más particularmente a una temperatura que no sobrepasa sensiblemente + 10°C, con preferencia a + 5°C o por debajo, por ejemplo entre - 10°C y + 5°C. Entre ejemplos de disolventes que responden



- a este tipo pueden citarse las soluciones acuosas concentradas de sales minerales solubles en agua, más particularmente las sales que suministran iones extremadamente hidratados en una solución acuosa, por
5. ejemplo los cloruros, bromuros, yoduros, tiocianatos, perchloratos y nitratos, que se mencionan en la patente americana precitada nº 2.140.921, constituyendo las soluciones acuosas concentradas de estas sales los disolventes preferidos de acrilonitrilo polímero
10. y copolímero en la aplicación del presente invento. Pueden utilizarse en ciertos casos soluciones acuosas saturadas o casi saturadas de estas sales. Entre otros ejemplos más específicos de tales sales minerales solubles en agua figuran los cloruros de cinc y
15. de calcio, los bromuros de litio y de cadmio, el yoduro de cadmio, los tiocianatos de sodio y de cinc, los perchloratos de aluminio y de calcio, los nitratos de calcio y de cinc etc. Otros ejemplos de disolventes apropiados están constituidos por soluciones
20. acuosas concentradas de tiocianato de guanidina, los tiocianatos de guanidina monosustituidos (por un radical alquilo inferior) y los tiocianatos de guanidina simétrica y asimétrica disustituida por un radical alquilo inferior.
25. Cuando se pone en contacto con agua, en la forma indicada más arriba, la solución del producto de polimerización por ejemplo un producto soluble y termoplástico de la polimerización de una masa polimerizable que contenga al menos 85% en peso de acrilonitrilo,
30. se obtiene un producto esponjoso en agua que

326194

- 11 -

30



- tiene la estructura de un gel y que puede haber sido realizado en forma por ejemplo por extrusión, aproximadamente en la forma deseada del artículo definitivo. Este producto, con preferencia después de haber sido sometido a la operación de orientación molecular tal como se describe más adelante, se tñe a continuación poniendo en contacto, por ejemplo por inmersión, la masa esponjada en agua con una tintura al acetato, más particularmente una solución acuosa o dispersión que contenga esta tintura. Después de la titura, se seca la masa esponjada en agua, por ejemplo dejándola reposar a la temperatura ambiente (de 20 a 30°C) o bien se la calienta a una temperatura elevada si se desea una desecación más rápida, por ejemplo a temperaturas del orden de 35 a 100°C o 110°C. Para prolongar la duración de vida en forma de gel, de la masa esponjada en agua hasta una operación siguiente, puede tratársela con una composición acuosa que contiene un humectante, más particularmente una solución acuosa de un humectante soluble en agua ( del cual se han dado algunos ejemplos más arriba), por ejemplo una solución acuosa que contenga de 10 a 90% aproximadamente y con preferencia de 25 a 50% aproximadamente en peso de la substancia humectante.

Con referencia al plano, puede observarse que, en la disposición representada, se hace pasar a presión una solución coagulable en agua de acrilonitrilo polímero o copolímero previamente filtrada, si es necesario, y desembarazada del aire que contenía, provenien



- te de un depósito de alimentación ( no representado), por un tubo 1 y una unión 2 que forma soporte de hilera y establecido con preferencia de forma que permitan calentar la solución por ejemplo por medio de energía eléctrica u otro, antes de la extrusión a través de la hilera 3. Se ha representado en la figura la un tipo conveniente de unión de hilera calentada por un dispositivo eléctrico. El dispositivo representado aquí comprende un empalme macho 4 en el cual se halla dispuesto un elemento eléctrico de calentamiento 5 provisto de hilo de conducción 6. Este elemento o cartucho puede disponerse preferentemente en el cuerpo 4 con ayuda de un obturador fileteado 7 estanco a los líquidos. El cartucho 5 se coloca de manera que se extienda por debajo del extremo inferior fileteado del empalme 4 en el interior del cuenco de la hilera 3 que va sujeto al empalme macho 4 con ayuda de un empalme hembra 8. La solución introducida en el tubo 1 pasa, por el espacio de forma anular, entre la pared exterior 9 del cartucho 5 y la pared interior 10 del empalme macho 4 y desde allí a la hilera 3. Dado que el cartucho calentado eléctricamente se extiende hasta el interior de la hilera, la solución se mantiene a una temperatura elevada antes de su extrusión. Puede hacerse variar la temperatura de la solución a voluntad o como exijan las condiciones de operación, pero en general esta temperatura está comprendida entre 60 y 100°C. Calentando la solución inmediatamente antes de la extrusión, se reduce sensiblemente su viscosidad y se reduce igualmente
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.

326194<sup>30</sup>



5. te en un grado importante la presión de trabajo. Además, aumentando la fluidez de la solución en el punto de expulsión, los filamentos hinchados en el agua o coagulados pueden ser sacados de la hilera a una velocidad mayor, lo que aumenta la cantidad de filamento que puede producirse por cada unidad.

10. El empalme de hilera 2 puede mantenerse por cualquier medio apropiado (no representado) por encima del baño frío, acuoso de coagulación o de precipitación 11 en el interior del recipiente 12 según cualquier ángulo apropiado.

15. Se han obtenido excelentes resultados disponiendo el conjunto 2 verticalmente en la forma indicada en la figura 1, de tal manera que solamente la cara inferior de la hilera esté en contacto con el baño de coagulación.

20. A medida que la solución es rechazada a presión a través de los orificios de la hilera, es coagulada o precipitada en forma de filamentos sólidos y esponjosos 13 penetrando en el baño acuoso de coagulación 11 que se mantiene a una temperatura que no sobrepasa sensiblemente + 10°C con ayuda de cualquier medio apropiado. Por ejemplo, como se ha representado en la figura 1, pueden utilizarse serpentines refrigerantes 14 a través de los cuales circula un líquido de refrigeración, por ejemplo una salmuera refrigerada, para mantener el baño 11 a la baja temperatura deseada. Este agente refrigerante puede introducirse por el conducto 15 y extraerse después por el conducto 16. Debe quedar bien entendido que pueden utilizarse

25.

30.



otros medio diferentes para mantener el baño ll a  $\pm 10^{\circ}\text{C}$  o por debajo. Por ejemplo, en lugar de utilizar serpentines refrigerantes como se ha indicado, puede añadirse hielo solo o bien una mezcla de hielo y de cloruro sódico u otra sal, hielo con alcohol metílico o etílico, al baño de líquido coagulante que contiene principalmente agua, a fin de reducir la temperatura del baño al valor deseado.

Los filamentos simples o múltiples coagulados pasan a través del baño frío acuoso ll, el cual, con preferencia es del tipo de circulación de manera que los filamentos sean lavados hasta quedar sensiblemente exentos de sal durante el paso a través del baño. Una roldana o polea de guía 17 facilita el paso de los filamentos a través del baño de coagulación.

Es esencial que el baño de coagulación ll esté a una temperatura que no sobrepase sensiblemente  $\pm 10^{\circ}\text{C}$  y con preferencia a  $\pm 5^{\circ}\text{C}$  aproximadamente o por debajo, por ejemplo de  $-10^{\circ}\text{C}$  a  $0^{\circ}\text{C}$  o  $\pm 1$  o  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ . Eventualmente pueden utilizarse temperaturas inferiores a  $-15^{\circ}\text{C}$ , por ejemplo  $-20^{\circ}\text{C}$  o por debajo si se desea, pero tales temperaturas son muy costosas de realizar y de mantener y no parece que puedan procurar ventajas particulares. Gracias al empleo de un baño acuoso de coagulación a baja temperatura, como se describe anteriormente, la substancia conformada, coagulada o precipitada, por ejemplo un hilo o filamento formado por extrusión y esponjado en el agua, es claro (transparente) o sensiblemente claro, cohesivo, presenta una elasticidad y una tenacidad considerables

326194



- 15 -

- y puede orientarse por ejemplo por estirado. Por el contrario, cuando la temperatura del baño de coagulación es sensiblemente superior a  $+ 10^{\circ}\text{C}$ , por ejemplo  $+ 20^{\circ}\text{C}$  o  $+ 25^{\circ}\text{C}$  o más, el filamento o hilo obtenido es generalmente o bien opaco o considerablemente vaporoso, esponjoso, y posee una resistencia mecánica débil o nula. Además, no se puede estirar o en un grado muy reducido, y se obtiene por desecación un filamento o hilo quebradizo que no puede utilizarse en la industria textil.
- 5.
10. Por ende, cuando se produce filamentos múltiples con ayuda de un baño de coagulación a baja temperatura tal como se describe anteriormente, los filamentos separados esponjados no ofrecen ninguna tendencia a pegarse. Esto era completamente sorprendente o inesperado los mismo que el hecho de que los productos hinchados o gelificados pudieran ser lavados hasta desembarazarles casi por completo de cualquier sal sin dificultades incluso en un baño de coagulación frío, sobre todo si se considera que estos descubrimientos son exactamente contrarios a las enseñanzas anteriores.
- 15.
- 20.
25. Los filamentos obtenidos en la hilera, por ejemplo en forma de un hilo o de un cordón o hebra 18, son tratados, con preferencia después de haber abandonado el baño de coagulación, con vistas a orientar las moléculas y aumentar así la resistencia a la tracción y mejorar las otras propiedades de la materia hilada. Esta orientación se opera con preferencia por estirado del hilo o cordón cuanto todavía se encuentra en estado de gel o esponjado, en presencia de
- 30.

326194

30

ABR



- 16 -

- humedad y a una temperatura comprendida entre 70 y 110°C, más particularmente entre 90 y 100°C aproximadamente. Puede efectuarse este estirado por ejemplo en la forma indicada en la figura 1. Como puede observarse en esta figura, el hilo o cordón 18, después de haber dejado el baño acuoso de coagulación 11 pasa por una polea de ramura giratoria 19 y penetra después en el baño acuoso caliente 20 contenido en un recipiente 21, desde allí sobre una roldana o polea de guía 22 y después a la otra polea 23 antes de enrollarse en la bobina 24. Las poleas giratorias 19 y 23 tienen velocidades periféricas crecientes para aplicar una tensión al cordón durante su paso a través del baño 20 y durante su arrollamiento en la bobina 24. En lugar de enrollar la hebra estirada en una bobina, puede recogerse en un recipiente centrífugo, lo que permite con preferencia aplicar una torsión al cordón o hilo húmedo. Puede hacerse variar en gran medida el grado de estirado aplicado al filamento o cordón esponjado, pero en cualquier caso este estirado debe ser suficiente para realizar al menos una orientación apreciable de las moléculas y una mejora de las propiedades de la sustancia sometida a este tratamiento. Es evidente que el valor de la tensión a la cual es sometido el cordón no debe alcanzar un grado susceptible de determinar su ruptura. Por ejemplo, según el género de sustancia sometida a estirado y las propiedades particulares que se deseen encontrar en el producto final, el grado de estirado puede variar, por ejemplo, de 100% a 4.000% o más de la longitud original del filamento o cordón, con
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

326194  
- 17 -

30



5. preferencia de 200 a 300%. El producto fuertemente es tirado es resistente, tenaz, flexible, y presenta a la difracción a los rayos X un grado elevado de orientación que sigue el eje de la fibra, adquiere fácilmente un estado fibriloso y puede atarse sin que se rompa.

10. El baño acuoso caliente 20 es, con preferencia, de agua y puede calentarse a la temperatura deseada, por ejemplo 70 a 100°C por cualquier medio apropiado. Se ha representado en la figura 1, a título de ejemplo, un medio para realizar el calentamiento de este baño. En el plano puede verse que el recipiente 21 comprende una funda 29 constituida por las paredes 25 y 26 a través de la cual se hace circular un fluido de caldeo, por ejemplo vapor sobrecalentado, aceite mineral caliente, etc.; este fluido de caldeo se introduce en la funda por el conducto 27 y sale por el conducto 28.

15. Puede emplearse igualmente medios eléctricos u otros para calentar el baño 20. Puede introducirse vapor saturado o sobrecalentado directamente en el agua a través de los tubos perforados para calentar el agua. Es preferible que el agua del baño sea reemplazada por agua fresca, ya sea continuamente, ya por intermitencia, a fin de mantener a un mínimo la cantidad de sal que  
20. contiene.

25. Se observa igualmente, según la descripción que antecede, que entre las otras formas particulares de realización del invento figura el procedimiento que consiste: 1º en formar por extrusión, bajo el aspecto  
30. de un filamento, de un vástago, de una lámina, de una



- cinta, etc., una solución viscosa y coagulable en agua de un producto sólido de la polimerización de una masa polimerizable que comprende principalmente acrilonitrilo, más particularmente alrededor de 85% al menos, en peso, de acrilonitrilo, disolviéndose este producto de polimerización en un disolvente del tipo precitado, tal como por ejemplo una solución acuosa concentrada de una sal metálica soluble en agua que suministra iones fuertemente hidratados en solución acuosa, por ejemplo cloruro de cinc, tiocianato sódico, tiocianato cálcico, etc., 2º inmediatamente después de la extrusión, sumergir la masa formada en la hilera en un coagulante líquido compuesto principalmente por agua y cuya temperatura tiene un valor bajo tal como el definido más arriba, a fin de obtener un gel transparente formado por extrusión y que ofrece una elasticidad y una tenacidad considerables, y 3º estirar por último el gel transparente así obtenido en la forma igualmente descrita anteriormente.
- Es preferible calentar la solución que deba pasar por la hilera a una temperatura suficientemente elevada para reducir su viscosidad, por ejemplo entre 60 y 100°C aproximadamente, la solución es extruída por ejemplo en forma de un filamento, siendo caldeada para obtener un filamento u otro artículo conformado, esponjado o gelificado que posea una elasticidad y una tenacidad considerables (pronunciadas) A continuación, el filamento, hilo, vástago, lámina, cinta u otra estructura esponjada y sometida a una tracción como se indica más arriba para obtener un cuerpo "orientado". Por ejemplo, puede alargarse un filamento único o múltiple así esponjado o hin
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.

326194

30-ABR-1966

- 19 -



chado al menos en un 100% aproximadamente, por ejemplo de 200 a 4.000% o más, haciéndolo pasar a través del agua mantenida a una temperatura de 90 a 100°C para obtener así un filamento que tenga una resistencia y una tenacidad acentuadas y ofrezca una orientación en el sentido del eje de las fibras cuando se examina éstas por difracción de rayos X.

5. Naturalmente, debe quedar bien entendido que el invento no se limita a la producción de hilos o cordones de filamento simple o filamentos múltiples como se describe anteriormente: por ejemplo, puede extruírse la solución, coagulable en agua, de acrilonitrilo polímero o copolímero en forma de vástagos, barras, tubos, pajas, láminas o cintas delgadas, etc, en un baño acuoso y frío de coagulación cuya temperatura no sobrepase sensiblemente + 10°C, después puede someterse el producto precitado a un esfuerzo de tracción, por ejemplo aplicando un estirado húmero tal y como se describe más arriba para mejorar sus propiedades. Por ende,
10. puede producirse igualmente un film o película colada, aplicando por ejemplo a un soporte metálico u otro tal como un rodillo metálico, una capa de solución viscosa, coagulable en agua, del producto de polimerización, poniendo el soporte así revestido en contacto con un
15. coagulante líquido frío que contenga agua a fin de formar una película, sólida y separable, de un gel del producto de polimerización sobre el soporte precitado, retirando después la película del soporte. La temperatura del coagulante líquido no debe sobrepasar sensiblemente 10°C, y situarse por ejemplo entre - 15°C y +5°C
- 20.
- 25.
- 30.



- + 10°C. La película de substancia gelificada así obtenida es transparente o casi transparente, presenta una elasticidad y una tenacidad notables (pronunciadas) y puede estirarse en estado húmedo bajo tensión
5. de una forma análoga a la descrita anteriormente respecto al estirado de un filamento o hilo, a fin de mejorar su resistencia a la tracción y otras propiedades. El producto, estirado en estado húmedo, ofrece una orientación permanente. Por ejemplo, una película
10. de poliacrilonitrilo gelificado que haya sido estirada en un 2000% de su longitud original no ha presentado más que una contracción de 6 a 8% tras inmersión durante 15 minutos en agua hirviendo.
- Los especialistas comprenderán igualmente que
15. la solución de acrilonitrilo polímero o copolímero en el disolvente escogido debe presentar una concentración capaz de producir una composición que tenga una viscosidad propicia para el trabajo. La concentración del producto de polimerización puede depender, por
20. ejemplo, del disolvente particular y del tipo de aparato de extrusión utilizados, del género de artículo conformado a obtener y del peso molecular del producto de polimerización, peso que se sitúa generalmente entre 15.000 y 300000 calculando según las medidas de viscosidad con ayuda de la ecuación de Staudinger y, más preferentemente, del orden de 35000 o 40000 a 140000 o
25. 150000. La concentración de polímero o de copolímero puede elevarse, por ejemplo, de 7 u 8% a 18 o 20% del peso de la solución. La viscosidad de esta última, que
30. se determina midiendo la duración en segundos de la cai

326194



- 21 -

- da de una bola de Monel de 3.175 mm de diámetro a través de 20 cm de la solución en cuestión mantenida a 61°C, puede ser por ejemplo de 10 a 500 segundos. Se ha comprobado que las mejores soluciones para la colada o el hilado desde el punto de vista de la coagulación y de las propiedades óptimas del gel precipitado son las que contienen más fuerte concentración en polímero y la concentración más débil en cloruro de cinc, tiocianato sódico o cálcico u otra sal perteneciente a los tipos indicados, siendo estas concentraciones, bien entendido, en relación con los límites indicados de solubilidad y de viscosidad. Se ha observado que una concentración de 15% de acrilonitrilo polímero o copolímero en una solución de 50-60% de tiocianato sódico o cálcico proporciona excelentes resultados. La viscosidad de la solución no deberá poseer un valor elevado al punto de hacer la solución difícil de filtrar o de agitar y de desembarazar del aire que puede contener antes del uso.
5. Según la descripción que antecede, se observará que la temperatura del baño acuoso de coagulación es crítica en la formación de una película, un filamento u otra estructura de acrilonitrilo polímero o copolímero que tenga un carácter útil y se preste al tratamiento. Cuando el producto de polimerización es coagulado en agua a una temperatura sensiblemente superior a + 10°C, por ejemplo a 20 o 25°C o más, se obtiene una estructura opaca, no resistente, no dúctil. Esta estructura se hace tanto más débil y menos transparente cuanto que la temperatura de
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- coagulación se eleva por encima de + 10°C aproximadamente. Sin embargo, cuando se efectúa la coagulación en un coagulante líquido que contiene agua a + 10°C o inferior, por ejemplo en el agua de + 1°C a + 5°C o en una mezcla de agua y alcohol a temperaturas inferiores, por ejemplo de 0 a - 10°C, el producto coagulado es claro o casi claro, es cohesivo, tenaz, dúctil y se presta a la orientación en estado gelificado o esponjoso. De una manera general, puede decirse que cuanto más clara es la substancia gelificada o coagulada, mayor es su ductibilidad. Después de la coagulación y el lavado, el producto contiene a lo sumo una cantidad a penas perceptible de sal que proviene de la solución salina utilizada como disolvente y ofrece un carácter sensiblemente homogéneo.

- Con el fin de permitir a los expertos en la cuestión comprender mejor la forma en que puede realizarse el presente invento, se facilitan a título indicativo pero no limitativo los ejemplos que siguen. Todas las partes y todos los porcentajes se entienden en peso.

- Ejemplo 1.- Se prepara poliacrilonitrilo añadiendo gota a gota 62,6 partes de acrilonitrilo a una solución de una parte de persulfato amónico (catalizador) y una parte de metabisulfito sódico (activador) en 5,35 partes de agua a 40°C. El polímero, disuelto en una solución de tiocianato sódico al 60% para obtener una concentración de un gramo por 100 cc de solución a 20°C. proporciona una solución con una viscosidad 18,5 centipoises a 40°C. Se añaden, a

326194



--23 --

30 APR 1968

85 partes de la solución de tiocianato sódico al 60%, 15 partes de polvo seco de poliacronitrilo y a continuación se agita la mezcla durante una hora a 45°C. Al cabo de este tiempo, el polímero está completamente disuelto.

5. Se vierte la solución a 15% de poliacrini-  
trilo sobre placas de vidrio en forma de una capa de 0,1 mm de espesor utilizando una rasqueta. A continua-  
ción se precipita el polímero en forma de película su-  
mergiendo las placas de colada en agua a diferentes  
10. temperaturas, más particularmente a - 10°C, 1°C, 10°C, 25°C y 50°C. En el baño de coagulación de - 10°C se  
añade etanol para impedir la congelación del líqui-  
do. Las características de resistencia a los esfuer-  
zos se determinan sobre películas húmedas. Las condi-  
15. ciones de la prueba son las siguientes:

	MAQUINA DE PRUEBA	APARATO DE PRUEBA
		SCOTT N°3
		de plano inclinado
		con carro cargado
20		con 500 gramos
	Longitud de la muestra entre las mordazas de la máquina.	38 mm.
	Ancho de la muestra	6 mm.
25.	Espesor de la muestra	Ver más abajo
	Temperatura	22,8°C.

Los resultados se representan a continua-  
ción. Los valores indicados para la resistencia a la  
tracción y la elasticidad en % representan los térmi-  
30. nos medios de dos determinaciones efectuadas sobre



la muestra de prueba nº 1 y de 5 o 6 determinaciones efectuadas sobre las otras muestras.

Prueba nº	Temperatura de coagulación °C	Espesor de la película en mm.	Resistencia a la tracción en kg/cm <sup>2</sup> (x)	Elasticidad por ciento	
5.					
1	-10	0,127	45,2	30	
2	1	0,178	23,5	41	
3	10	0,165	15,7	39	
4	25	0,178	8,850	15	
10.	5	50	0,165	4,720	4

(x) Basada en la sección transversal original antes de aplicar el esfuerzo,

Se observará una baja muy rápida de la elasticidad por ciento en el caso de películas que han sido coaguladas a temperaturas sensiblemente superiores a 10°C, más particularmente a 25 y a 50°C.

La tenacidad relativa de las películas formadas ha sido determinada calculando la superficie comprendida bajo las curvas de fatiga y de esfuerzo. Estos valores de tenacidad relativa, no corregidos en lo que respecta a las variaciones de espesor de las películas, han sido los siguientes:

Prueba nº	Temperatura de congelación. °C	Tenacidad relativa	
25.	1	-10	268
	2	1	281
	3	10	146
	4	25	44
	5	50	7

30. Efectuando el estirado bajo agua a 95°C, se ha

326194

30 ABR



- 25 -

comprobado que las películas húmedas presentan las aptitudes al estirado que se indican a continuación:

Prueba nº	Temperatura de coagulación en °C	Relación entre el largo de la película estirada y el largo de la película no estirada.	
5.	1	-10	> 8
	2	1	4
	3	10	1,5
	4	25	Muy débil aptitud a ser estirada
10.	5	50	No estirable

Los análisis de las películas lavadas de las pruebas 1, 2 y 3 no han revelado más que trazas de sodio (aproximadamente una parte por millón) y ninguna traza de tiocianato.

15. De una forma análoga, se ha colado una película del mismo polímero por coagulación en una solución de cloruro sódico a - 6°C y se ha obtenido una película tenaz y dúctil. Esta película era casi tan clara como la colada en la mezcla de agua y de etanol a - 10°C y más clara que la colada en agua a 1°C.

20. Ejemplo 2. se ha disuelto, con agitación, 13,9 partes de la misma muestra de poliacrilonitrilo que la descrita en el ejemplo 1, en 100 partes de una solución de 75% de cloruro de cinc durante 75 minutos a 90°C. A esta solución se ha añadido, gota a gota, con agitación, 25 partes de agua durante un periodo de 75 minutos, reduciéndose progresivamente la temperatura de la solución a 75°C.

25. La solución de poliacrilonitrilo al 10% en la solución de cloruro de cinc al 60% ha sido colada so

30.



5. bre una placa de vidrio de una forma análoga a la descrita en el ejemplo 1. Ha continuación se ha precipitado el polímero en forma de una película por inmersión en agua a la cual se había añadido una cantidad suficiente de ácido clorhídrico para que fuera 0,24 N. Este ácido diluido ha impedido la precipitación de cloruro básico de cinc cuando se ha utilizado la solución como baño coagulante. La temperatura de este último ha variado como se indica a continuación:

10. Prueba nº	Temperatura coagulación	Claridad de la película	Propiedad física de la película
	0	Perfectamente clara	Tenaz y dúctil.
15. 2	50	Opaca	No ductil

20. La película colada en agua acidificada a 50°C no era estirable en agua a 95°C, en tanto que la película colada en agua acidificada a 0°C podía estirarse hasta más del doble de su largo original, El análisis de la película lavada y estirada de la prueba nº 1 no ha revelado más que una débil traza de cinc (aproximadamente una parte por millón).

25. Ejemplo 3.- Se ha preparado un copolímero de acrilonitrilo y de acrilato de metilo añadiendo gota a gota una mezcla de 162,9 partes de acrilonitrilo y 18,1 partes de acrilato de metilo a una solución de 0,5 parte de persulfato amónico y de 2 partes de metabisulfito sódico en 1.067 partes de agua a 40°C. El polímero, disuelto en una solución a 60% de tiocianato sódico para obtener una concentración



5. de un gramo por 100 cc de solución al 20°C, ha dado una solución con una viscosidad de 23,6 centipáises a 40°C. A 85 partes de solución de tiocianato sódico al 55%, se ha añadido 15 partes del copolímero y se ha agitado la mezcla durante 2 horas a 70°C y, al cabo de este tiempo, el copolímero estaba completamente disuelto. Ha continuación se ha desembarazado la solución del aire que contenía.

10. Se ha vertido la solución a 15% del copolímero acrilonitrilo-acrilato de metilo sobre una placa de vidrio en forma de una capa de 0,1 mm de espesor con ayuda de una rasqueta. Después se ha precipitado el polímero en forma de una película sumergiéndolo en agua a las temperaturas indicadas a continuación:

15.

Prueba nº	Temperatura de coagulación	Propiedad física de la película
	°C	
1	0	Tenaz y dúctil
2	10	" "
3	50	Resistencia débil y <u>sen</u> siblemente no dúctil.

20.

25. Las películas de las pruebas 1 y 2 eran clgras o sensiblemente claras y podían estirarse bajo el agua a 90-100°C para orientar las moléculas y aumentar su resistencia a la tracción. Por el contrario, la película de la prueba nº 3 era opaca, solo podía estirarse débilmente sin romperse, lo que impedía orientarla como podía hacerse con las otras.

30. Ejemplo 4.- Se preparó un copolímero de acrilonitrilo y de acrilamida disolviendo en primer lugar 198 partes de acrilonitrilo en 2232 partes de agua a

326194



las cuales se añadió 189,6 partes de una solución acuosa de acrilamida al 11,6%. La temperatura de la solución se llevó a 40°C; se añadieron a continuación 6,6 partes de metabisulfito sódico, y después 0,825 parte de persulfato de amonio. Utilizando un baño de agua que envolvía el recipiente, se mantuvo la temperatura de la mezcla reaccional muy cerca de 40°C durante un periodo de 3 horas. El copolímero resultante de 90% de acrilonitrilo y de 10% de acrilamida, disuelto en una solución al 60% de tiocianato sódico para obtener una concentración de un gramo por cien cc de solución a 20°C, proporcionó una solución cuya viscosidad era de 23,5 centipoises a 40°C.

Se mezcló añadiendo una parte del copolímero seco y reducido a polvo con 9 partes de tiocianato cálcico acuoso al 50%; el polímero se disolvió por completo después de haber sido agitado durante 6 horas a 25°C. A continuación se extrajo de la solución el aire que contenía. La solución a 10% de copolímero se coló sobre una placa de vidrio en forma de capa de 0,1 mm de espesor utilizando una rasqueta. A continuación se precipitó el polímero en forma de película por coagulación en el agua a las temperaturas indicadas a continuación. En el caso del baño de coagulación a -5°C, se añadió etanol al agua.

Prueba no	Temperatura de coagulación	Propiedad física de la película
	°C	
1	-5	Tenaz y dúctil
2	1	" "

30.



3	10	Tenaz y dúctil
4	50	Poco resistente, no dúctil

5. Se podían estirar bajo el agua a 90-100°C las películas de las pruebas 1,2,3 para orientar las moléculas y mejorar las propiedades físicas correspondientes, en tanto que la película de la prueba nº 4 era tan débil y poco dúctil que resultaba imposible estirarla de la misma forma.

10. Ejemplo 5.- Se preparó un copolímero de acrilonitrilo disolviendo en primer lugar 198 partes de acrilonitrilo en 2197 partes de agua, a las cuales se añadió 224,4 partes de una solución acuosa de acrilamida al 9,8%. Se llevó la temperatura de la solución a 38°C y se añadieron a continuación 3,5 partes de metabisulfito sódico y después 3,5 partes de persulfato amónico. Rodeando la mezcla reacción de un baño de agua mantenido a 40°C, se aumentó la temperatura de esta mezcla durante los primeros 20 minutos hasta 44°C para disminuir progresivamente a continuación hasta alcanzar 40°C al cabo de 60 minutos. Después de haber proseguido la reacción durante otros 60 minutos a 40°C, el copolímero a 90% de acrilonitrilo y 10% de acrilamida se retiró por filtración, se lavó y se

15. có. Un gramo de este copolímero, disuelto en una solución de tiocianato sódico al 60% para hacer 100 cc a 20°C, dió una solución que tenía una viscosidad de 19,2 centipoises a 40°C.

20. 15 partes del copolímero preparado en la forma descrita anteriormente fueron disueltas a 45°C

25.

30.



30 ABR. 1968

- en 85 partes de tiocianato sódico acuoso al 55% para obtener una solución que ofrecía una viscosidad determinada midiendo el tiempo de caída de una bola (según se describe anteriormente) de 407 segundos a 61°C. Después de eliminado el aire y filtrada, se extrusionó la solución que contenía 15% de polímero a través de una hilera metálica con 100 orificios, siendo el diámetro de cada uno de ellos de 55 micrones. Se calentó la solución para reducir la viscosidad antes de la extrusión utilizando una "proyección" calentada al vapor e introducida en la tubería. Extrusionando a la velocidad de 1,53 gr. de solución por minuto, se coagularon los filamentos en agua a 5°C. Los filamentos extrusionados fueron un hilo de hebras múltiples, estando todos los filamentos netamente separados unos de otros. Se extrajo el hilo de la hilera con un recorrido de 24 cm en el baño hasta una roldana y de allí verticalmente hacia una polea de ramura animada de una velocidad periférica de 1,39 metro-minuto. El hilo de hebras múltiples, fuertemente hidratado, era claro, tenaz y dúctil. Después de haber dado dos vueltas y media alrededor de la polea precitada, éste efectuó un recorrido de 61 cm a través de un baño de agua mantenido a 98°C para alcanzar después una segunda polea de ramura con una velocidad periférica de 18,5 metros/minuto y alrededor de la cual dió el hilo 2 vueltas y media. La velocidad periférica de la segunda polea era de 13,3 veces la de la primera. Después de seco, el hilo así estirado presentaba un elevado grado de orientación
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

326194

- . 31 -

30 ABR 1967



siguiendo el eje de la fibra, era blando y flexible, tenía una elevada resistencia a la tracción y podía anudarse firmemente sin romperse.

5. En otro caso, se extrusionó la solución en agua a  $-11^{\circ}\text{C}$  y se obtuvo un hilo de hebras múltiples que tenía propiedades análogas a las obtenidas coagulando la materia extrusionada en agua a  $5^{\circ}\text{C}$ .

10. Ejemplo 6.- Se preparó un interpolímero de acrilonitrilo y de acrilamida disolviendo 198 partes de acrilonitrilo en 2190 partes de agua a las cuales se habían añadido 228,5 partes de una solución acuosa de acrilamida a 9,64%. Se llevo la temperatura de la solución a  $40^{\circ}\text{C}$ , a continuación se añadieron
15. 5 partes de metabisulfito sódico, y después 5 partes de persulfato amónico. Utilizando una refrigeración exterior, se mantuvo la temperatura de reacción a un máximo de  $41,4^{\circ}\text{C}$ , tras lo cual la temperatura volvió a los  $40^{\circ}\text{C}$  al cabo de 40 minutos. Se agitó
20. la mezcla a  $40^{\circ}\text{C}$  a fin de tener una duración total de reacción de 2 horas. El copolímero precipitado compuesto de 90% de acrilonitrilo y de 10% de acrilamida se extrajo por filtración, se lavó y secó. Un gramo de copolímero, disuelto en tiocianato sódico
25. al 60% para formar 100 cc de solución a  $20^{\circ}\text{C}$ , proporcionó una solución que tenía una viscosidad de 17 centipoises a  $40^{\circ}\text{C}$ .

30. Se disolvieron 12,2 partes del copolímero seco, en polvo, en 87,8 partes de una solución acuosa de tiocianato sódico al 55%. La viscosidad de la



solución, medida por el método de la caída de la bola a 61°C, era de 56 segundos. A continuación se extruyó la solución filtrada y se desembarazó del aire a través de una hilera que comprendía 40 orificios de 90 micrones, estando sujeta la hilera a un empalme calentado eléctricamente; la temperatura de la solución en el interior de la hilera era de 60°C. Poniendo la superficie de la hilera en contacto con la superficie del baño de coagulación que era agua a 4°C, el hilo de hebras múltiples así extrusionado fué extraído verticalmente hacia abajo hasta un rodillo de donde partió hacia la superficie del baño de coagulación, lo que dió un recorrido de 91,5 cm en el baño. El hilo dió a continuación 2 1/2 vueltas alrededor de una polea de ramura cuya velocidad periférica era de 1,38 metros/min. A continuación se hizo pasar el hilo por un baño de agua a 95°C sobre un recorrido de 61 cm y de allí a una segunda polea de ramura cuya velocidad periférica era de 17,9 metros/minuto; por consiguiente, el hilo fué pasado 13 veces por el agua caliente. El hilo estirado fué enrollado en una bobina mientras aun estaba húmedo, dirigiéndose un chorro de agua sobre la bobina para impedir que se secara el hilo.

Una muestra de este hilo, una vez seco, era blanca, brillante, lisa, flexible y podía atarse firmemente. Otra muestra de este hilo, todavía en estado de gel húmedo, fué teñido durante 5 horas a 39°C en una dispersión de 0,5 gr por litro de un tinte pardo al acetato. El hilo se secó sin dificultad y presentó un color pardo satisfactorio. Otra muestra del mismo hilo en



- estado de gel fué tratada con una solución acuosa al 50% de trietileno glicol, y después fué secada al aire. Tifiéndola en las mismas condiciones que la muestra en estado de gel, se obtuvo una intensidad satisfactoria de tinte. Por el contrario, una muestra del hilo seco que no había sido tratado con trietilenoglicol antes de secarse permaneció sin tomar el tinte después de 16 horas de permanencia en el baño de tintura citado anteriormente.
- 5.
10. Ejemplo 7.- En una solución a 40°C que comprendía una mezcla de 8774 partes de agua, 914 partes de una solución acuosa de acrilamida a 9,64% y 792 partes de acrilonitrilo, se añadió, agitándolo constantemente 16 partes de metabisulfito sódico y después 16 partes
15. de persulfato amónico, añadidas cada una en forma de una solución acuosa concentrada. La polimerización se efectuó en un recipiente forrado y aplicando una refrigeración en el curso de la fase inicial de la polimerización se mantuvo la temperatura de la mezcla reaccional a 40°C. Después de una duración total de 2 horas,
20. se filtró la pasta de polímero y este último, una vez aislado, fué lavado, secado y sometido a la acción de un triturador a bolas. Un gramo del polímero seco, disuelto en una solución acuosa al 60% de tiocianato sódico para obtener 100 cc a 28°C, dió una solución que
25. tenía una viscosidad de 21,5 centipoises a 40°C.
- Se disolvieron 7 partes del polvo seco de polímero en 93 partes de una solución acuosa al 50% de tiocianato cálcico. Después de filtración y eliminación del aire, la solución tenía una viscosidad de 13,5
- 30.



segundos determinada por la duración de caída de una bola de Monel de 3,175 mm de diámetro a través de 20 cm de esta solución mantenida a 61°C.

5. Se extrusionó la solución a través de una hilera que comprendía 40 orificios de 90 micrones de diámetro en agua a 3°C. Para facilitar la extrusión, se calentó la solución a 60°C en el interior de la hilera por medio de un dispositivo de caldeo tal y como se representa en la figura 2. La solución fue extrusionada hacia abajo con un volumen de 6,86 gr/minuto y el hilo de hebras múltiples así formado fue dirigido en primer lugar hacia un gancho y desde allí hacia rodillos sumergidos, de tal suerte que el recorrido total en el baño fue de 53,5 cm. Después se dirigió el hilo hacia una polea de ranura de 50 mm de diámetro que en lo sucesivo será designada por la referencia G-1, alrededor de la cual dió el hilo 3 vueltas. A continuación, el hilo llegó a una segunda polea de 125 mm de diámetro, denominada en lo sucesivo G-2, alrededor de la cual se enrolló el hilo 2 veces. G-1 y G-2 giraron ambas a 16 vueltas-minuto, a fin de aplicar el hilo un estirado previo de 2 1/2 veces su largo inicial. Desde G-2, el hilo se dirigió a través de un baño de agua a 98-99°C, sobre un recorrido de 61 cm hacia una bobina de 94,5 mm de diámetro que giraba a 81 vueltas/minuto. El estirado entre G-2 y la bobina fue de 3,83 veces y el estirado total entre G-1 y la bobina fue de 9,6 veces. Este hilado de la solución no dió lugar a dificultad alguna.

30. A título de contraste, se ha elevado en primer término la temperatura del baño acuoso de coagulación a

326194<sub>30</sub>



- 25°C, sin aportar cambio alguno a las otras condiciones. El hilo así obtenido soportó el estirado 2 1/2 veces entre G-1 y G-2, pero se rompió inmediatamente en el curso de su inmersión a través del baño de agua caliente.
5. El hilo girado por G-2 era frágil después de haber sido lavado y secado y no podía utilizarse para fines textiles. A continuación, se elevó la temperatura del baño acuoso de coagulación a 48°C conservando por ende las mismas condiciones de operación. El hilo obtenido se rompió inmediatamente entre G-1 y G-2. El
10. hilo que había sido coagulado a 3°C era de aspecto claro al salir del baño de coagulación, mientras que el coagulado a 25°C era semi-opaco. El hilo coagulado a 48°C era opaco y caseiforme.
15. Se obtuvo por coagulación en agua a 3°C, después de lavado y secado, un hilo de 155 deniers. Su tenacidad en seco fue de 3,31 por denier con una elasticidad de 18%. Mientras que el hilo estaba todavía en estado estirado, esponjoso o acuagel, se tiñó una parte sobre una bobina haciendo circular un baño de tinte a
20. 40°C que contenía una dispersión acuosa 0,666 gr por litro de un colorante azul al acetato, más particularmente 1,4,5,8 tetremino-antraquinona, en contacto con el hilo durante 3 horas. Se utilizó una pequeña cantidad de aceite de recino fuertemente sulfonado para producir la dispersión acuosa de colorante. Se tiñó el hilo en azul por
25. este tratamiento con una intensidad o matiz suficiente. A continuación, se trató el hilo con una dispersión acuosa de un producto de la reacción de óxido de etileno y
30. de octadecil guanidina, después de lo cual se secó y se



Le hizo sufrir una torsión de 4 horas por cm. El hilo retorcido así formado era liso y flexible sin hebras pegadas.

- Utilizando el mismo dispositivo de hilado que
5. el descrito anteriormente, girando G-1 G-2 a 14 vueltas/minuto, así como una tercera polea designada por G-3, cuyo diámetro era de 125 mm, girando a 59 vueltas/minuto, se estiró en agua caliente a 98-99°C otra muestra de hilo, previamente coagulada en la forma que se indica, y tomada por una bobina que giraba a 78 vueltas/minuto. El estirado aplicado entre G-1 y G-3 fue de 10,55 veces. Se obtuvo un hilo seco de 97 deniers y una tenacidad de 4,1 gr por denier con una elasticidad de 14%.
- 10.

- Los expertos en la materia comprenderán fácilmente que el invento no se limita a los productos particulares de la polimerización y a sus soluciones indicadas en los ejemplos que se facilitan anteriormente a título indicativo, ni a las condiciones particulares expuestas en estos ejemplos. Por ello, en lugar de emplearse
15. los copolímeros particulares mencionados en los ejemplos 3 a 7, pueden utilizarse cualesquiera otros copolímeros termoplásticos que comprendan una proporción mayor de acrilonitrilo y una proporción menor de otro o de varios otros monómeros de los cuales se han facilitado numerosos
20. ejemplos más arriba. Así mismo, la realización del invento no se limita de ningún modo a las proporciones particulares de monómeros copolimerizables indicados en los
25. ejemplos 3 a 7 inclusive. Por ejemplo, en lugar de emplear acrilato de metilo o acrilamida y acrilonitrilo en las
30. relaciones ponderales especificadas en estos ejemplos con

326 194 3



- 37 -

5. vistas a formar un copolímero, pueden utilizarse estos reactivos copolimerizables según otras proporciones diferentes, por ejemplo en una proporción, en peso, de aproximadamente 85 a 97% de acrilonitrilo por aproximadamente 15 a 3% de acrilato de metilo o de acrilamida y, más particularmente, con una proporción aproximada de 90 a 95% de acrilonitrilo a aproximadamente 10 a 5% de acrilato de metilo o acrilamida.

10. La aplicación del presente invento resulta económica teniendo en cuenta que puede recuperarse la sal empleada, a partir del baño acuoso de coagulación, con vistas a utilizarla de nuevo.

15. Eventualmente, pueden incorporarse a los artículos de polímeros o copolímeros conformados, lubricantes, agentes de blanqueo, plastificantes o pseudo-plastificantes en un estado apropiado de la fabricación de estos artículos. Un estado preferido en el cual pueden aplicarse estos diferentes agentes modificadores, es el que el hilo o la película se encuentra en estado de gel. Por ejemplo, puede tratarse un hilo estirado de hebras múltiples mientras se encuentra en esta condición con una emulsión de un producto de la reacción de óxido de etileno y de octadecilo guanidina sola o asociada a una solución acuosa de un poliglicol, por ejemplo trietileno glicol.

20. Cuando se encuentran en este estado esponjoso las fibras son más receptivas en lo que respecta a la absorción de una solución, dispersión o emulsión acuosa. Entre los otros lubricantes o tratamientos anti-estáticos que pueden aplicarse de esta forma figuran las emulsiones de

25. beta-alcoxi propionitrilos de cadena larga, por ejemplo

30.



- octadecoxi propionitrilo; otro consiste en una emulsión de un producto de la reacción de óxido de etileno y de octadecil guanidina. Pueden aplicarse estas lubricantes o composiciones anti-estáticas al hilo gelificado después de haberlo teñido. Por otra parte, se han obtenido resultados bastantes satisfactorios aplicando emulsiones de estas composiciones al hilo seco, aunque, como ya se ha indicado, el tratamiento en estado de gel sea preferible.
- 5.
10. Según otra característica del invento, el filamento orientado enrollado en la bobina 24 puede teñirse con un colorante al acetato. Esto puede efectuarse colocando la bobina sobre un soporte en el interior de un recipiente que contenga un baño de tintura al acetato.
15. La composición del baño de tintura y el procedimiento de tintura son esencialmente los mismos que los utilizados en el tinte de un rayón de acetato de celulosa. Un baño de tinte neutro que contenga un débil porcentaje (por ejemplo alrededor de 0,25 a 1%) de sulfonato o de ésteres sulfúricos de alcoholes grasos, adulcoradores de agua, puede ser utilizado. Los colorantes al acetato comúnmente utilizados no ofrecen en general más que una solubilidad limitada en el agua. Por consiguiente, en la aplicación del invento, la substancia colorante, que forma una solución sólida con la materia en curso de tintura, se aplica generalmente en forma de una dispersión acuosa.
- 20.
25. Las temperaturas de tinte pueden variar a voluntad o según las condiciones requeridas, mas se sitúan generalmente entre 37,8 y 82,2°C. La impregnación, con ayuda del tinte, de la masa de hilo formada por enrollamiento sobre
- 30.



- una bobina o por acumulación en una vasija centrífuga, puede facilitarse por el empleo de una técnica de impregnación o vacío o a presión en forma conocida, o por una combinación del vacío y de la presión. Para cualquier información complementaria concerniente a los colorantes al acetato, incluso su composición, puede recurrirse a la publicación "Cellulose acetateits Manufacture and Applications", por A.G. Lipscomb, publicada en 1933 por Ernest Benn Ltd., Londres, pagina 241 a 269, así como a las citaciones indicadas en esta obra.
- 5.
- 10.

- En lugar de teñir la materia en estado de filamento, el hilo de hebra única o de hebras múltiples retorcida puede tejirse hasta formar un tejido, cinta u otra forma textil y teñir a continuación la materia tejida. Cuando se aplica este método, es importante evitar la destrucción de la estructura de gel del filamento antes del tinte. Tal y como se ha citado anteriormente, puede prolongarse la duración de vida en estado de gel del filamento tratándolo con una solución acuosa de una sustancia humectante, a fin de permitir que el filamento tratado con esta solución sea retorcido, tejido o bien sufra un tratamiento diferente antes del tinte sin producir la destrucción de la estructura de gel del filamento o sin hacer dicho tinte imposible o difícil. Después de la operación de tintura, el filamento u otra estructura, teñido, esponjoso, es generalmente enjuagado en agua, que puede ser caliente o fría, y secado a continuación.
- 15.
- 20.
- 25.

- He aquí algunos ejemplos de colorantes al acetato que pueden utilizarse a este respecto:
- 30.

326194 50 APR 1966

COLORES "CALCO" AL ACETATO NUMERO  
según normas de la Asoc.  
Americana de Químicos,  
Tintoreros y Coloristas.

---

	Azul zafiro 2 GS	228
	Azul G	225
5.	Verde 2 B	229
	Naranja G	43
	Naranja 3 RC	174
	Rosa B	44
	Burdeos	238
10.	Escarlata GC	63
	Rojo GG	236
	Violeta B	175
	Rojo violeta R	45
	Amarillo 5 G	245

15. Las figuras 2 a 6 se refieren a otras variantes del invento. La figura 2 representa esquemáticamente un procedimiento en el cual un filamento esponjoso se tiñe sin haber sido estirado para orientar las moléculas. Después del tinte y mientras el filamento está todavía en estado esponjoso o de gel, puede estirarse para producir esta orientación y mejorar así sus propiedades físicas como se ha descrito más arriba a propósito de la figura 1.

20.

25. El procedimiento objeto de la figura 3 difiere del de la figura 2 en que el filamento esponjoso es tratado en primer lugar con una solución acuosa de una substancia humectante antes del tinte. De ordinario, se seca ligeramente el filamento tratado en el baño humectante por ejemplo dejando reposar la bobina en la cual está enrollado el filamento a la temperatura ambiente antes de sumergerla en el baño de tintura acuosa. En ningún caso

30.

326 194<sub>30</sub>



- 41 -

- debe forzarse la desecación hasta el punto de destruir la estructura de gel del filamento. Tratando el filamento no estirado con una solución acuosa de un agente humectante, se prolonga su duración de vida en estado de gel de forma que se dispone de un mayor margen de tiempo antes de aplicar el tinte u otro tratamiento a la materia. Los filamentos teñidos pueden ser orientados para mejorar sus propiedades como se ha descrito más arriba con referencia a las figuras 1 y 2. El filamento ligeramente seco y orientado puede eventualmente someterse a una operación para transformarlo en tejido u otros artículos antes de ser sometido al tinte.
- 5.
- 10.

- El procedimiento representado esquemáticamente en la figura 4 difiere del de la figura 2 en que el filamento esponjoso y teñido es tratado, después del tinte, con una solución acuosa de un agente humectante. El filamento teñido y tratado con un agente humectante, que puede haber sido ligeramente secado o no, puede estirarse a continuación para obtener la orientación de las moléculas en la forma descrita anteriormente. Durante el estirado en agua caliente, el agente humectante es expulsado del filamento por disolución.
- 15.
- 20.

- En el procedimiento indicado en la figura 5, se trata el filamento orientado sumergiendo la bobina en la cual está enrollado en una solución acuosa de un agente humectante. Después de haber sometido el filamento tratado en el baño humectante a un ligero secado, se le tiñe con un colorante al acetato en la forma ya descrita. Si se desea, el filamento ligeramente seco y tratado con un humectante puede ser retorcido, tejido, y el tejido
- 25.
- 30.



así obtenido puede teñirse con o sin lavado en agua para eliminar el agente humectante antes de teñirlo. Este lavado con agua para eliminar el agente humectante antes del tinte de la materia húmeda evita la acumulación de este agente en el baño de tintura.

5.

En el procedimiento de la figura 6, el filamento teñido es orientado y tratado con una solución acuosa de un agente humectante.

- El tratamiento humectante del acrilonitrilo polímero o copolímero en estado gelificado (acuagel) o esponjoso prolonga la duración de vida en estado de gel del producto de polimerización en forma de película, de filamento u otra, y teñir la substancia con ayuda de una tintura al acetato en condiciones que proporcionan una coloración débil o nula de la substancia completamente seca, es decir, de una substancia cuya estructura de gel ha sido casi por completo destruída. Según se ha indicado anteriormente, el tratamiento con ayuda de una solución acuosa de un humectante puede aplicarse al producto de polimerización esponjado o gelificado sea o no estirado y se presente en forma de película, filamento u otra.

15.

20.

25.

30.

Puede aplicarse diferentes métodos para meter el producto esponjado de la polimerización con el agente humectante según, por ejemplo, la forma del producto, el grado de impregnación deseado y la forma en la cual el producto tratado deba ser trabajado a continuación. Por ejemplo, puede aplicarse una solución acuosa del agente humectante o de una mezcla de varios agentes humectantes por medio de cilindros de impregnación, o bien por



remoción, por inmersión de corta duración, pulverización, etc. El agente humectante puede aplicarse igualmente en forma de una dispersión en aceite de la solución humectante acuosa.

5. El tratamiento humectante del producto, teñido o no, orientado, de polimerización, polímero o copolímero, es útil para facilitar la fabricación ulterior por torsión, tejido, etc. La substancia esponjosa puede sumergirse en un baño que contenga uno o varios agentes humectantes, o bien además de éstos, pueden hallarse presentes otros agentes modificadores diferentes. Por ejemplo, el baño puede contener igualmente una emulsión de un lubricante para el hilo, por ejemplo un aceite mineral auto-desengrasante. A este efecto, puede utilizarse cualquier agente de emulsión apropiado, por ejemplo un aceite grado sulfonado. Asimismo, pueden introducirse en el baño que contiene el agente humectante otros lubricantes o compuestos antiestáticos, por ejemplo una emulsión de un producto de la reacción del óxido de etileno y de octadecilguanidina o de óxido de etano y de octadecil guanamina o bien una emulsión de un beta-alcoxi-propionitrilo de cadena larga, por ejemplo octadecoxi propionitrilo. Estos tratamientos, con ayuda de una combinación de un agente humectante o de otro agente modificador, pueden aplicarse al producto de polimerización esponjado, teñido o no, estirado o no, pero es preferible aplicarlos a una materia esponjosa y estirada.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

30. Pueden citarse, a título de ejemplo, agentes humectantes susceptibles de utilizarse en la aplicación



- del presente invento: los alcoholes polihidroxilados, por ejemplo etileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, glicerol, pentaeritritol, dipentaeritritol, sorbitol, manitol, neopentil glicol, dineopentil glicol, trimetilol propano, trimetilol butano, 1-4-butanediol, hexametileno glicol, hexaetileno glicol, polietileno glicol, sustancias que tengan un peso molecular medio comprendido entre 200 y 4.000 aproximadamente, por ejemplo sustancia que tengan un peso molecular medio de a) aproximadamente 200 y que comprenden principalmente tetraetileno glicol, b) aproximadamente 300 y que contengan principalmente hexaetileno glicol, c) aproximadamente 400 y que contengan principalmente nonaetileno glicol, d) aproximadamente 1.500, e) aproximadamente 3.000, etc., las gliceridas de ácidos grasos sulfonados, tales como por ejemplo el aceite de ricino fuertemente sulfonado, las alcanolamidas, por ejemplo la trietanolamina, etc., las N-acil alcanolaminas, por ejemplo N-acetil etanolamina, etc. y otras.
5. Ciertos compuestos, aun cuando tengan una eficacia sensiblemente inferior a la de otros para conservar la estructura de gel del producto de polimerización esponjado, ejercen una excelente acción plastificante sobre la materia. Entre estos compuestos pueden citarse la etileno cianohidrina (3-hidroxi propano nitrilo) y el glicol nitrilo. Los humectantes orgánicos solubles en agua son preferibles. Es evidente que no debe emplearse ningún agente humectante orgánico o mineral susceptible de atacar químicamente el producto de polimerización.
10. El tratamiento del producto de polimerización
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

326 194

- 45 -



- esponjado con una solución acuosa de un humectante o de una mezcla de humectantes, por ejemplo una solución que contenga aproximadamente 10 a 90% y, con preferencia, aproximadamente 30 a 50% en peso de agente humectante
5. constituye una forma de realización importante del invento, dado que permite una desecación suave, por ejemplo al aire, de películas, filamentos (de hebra única o múltiples), sedas, vástagos, barras, etc., en acrilonitrilo polímero o copolímero, esponjado o gelificado,
10. a fin de permitir el tinte rápido y eficaz de esta substancia con un colorante al acetato. Por ejemplo, un hilo de hebras múltiples, fuertemente estirado y esponjado del producto de polimerización puede tratarse con ayuda de una solución acuosa de un agente humectante y secarse a continuación al aire, y puede después retorcerse, enrollarse, y luego tejirse, tricotarse o trabajarse en cualquier otra forma con vistas a obtener un tejido u otra materia textil. A continuación, puede tratarse el tejido con un colorante al acetato como se ha descrito anteriormente, tras de lo cual se lava y se seca (o se lo deja secar) de una manera irreversible.
- 15.
- 20.

Para permitir a los expertos en la materia comprender mejor la forma de aplicación del presente invento utilizando colorantes y agentes humectantes, se encontrarán a continuación algunos ejemplos facilitados a título indicativo y no limitativo. Todas las partes y todos los porcentajes se entienden en peso.

25.

Ejemplo 8.- 17,5 partes de un copolímero formado aproximadamente por 90% de acrilonitrilo y 10% de acrilamida se añaden a 90,9 partes de una solución acuosa al

30.



- 60% de tiocianato sódico con agitación (1 gramo de este copolímero, disuelto en una solución al 60% de tiocianato sódico para proporcionar 100 cc a 20°C, ha proporcionado una solución cuya viscosidad era aproximadamente de 23,5 centipoises a 40°C). Se disuelve la totalidad de copolímero en la solución que ha sido calentada a 60°C durante 1 hora. Se añaden 8,3 partes de agua a esta solución de copolímero en una hora sin precipitación y se obtiene una solución que contiene aproximadamente 15% de copolímero disuelto en una solución acuosa a 55% de tiocianato sódico. La viscosidad de la solución, determinada midiendo el tiempo en segundo que requiere una bola de Monel de 3,175 mm de diámetro para caer de 20 cm en la solución mantenida a 61°C, es aproximadamente de 305 segundos.

- Se coagula después esta solución para obtener una película esponjosa operando como sigue: se mezclan 900 partes de hielo triturado y 450 partes de etanol desnaturado. La temperatura es aproximadamente -14°C y se eleva a -11°C cuando se vierte la mezcla en un recipiente destinado a contener el baño de coagulación. Se coagula una película del copolímero a partir de una capa de la solución depositada sobre una placa de vidrio. Se obtiene así una película esponjada que tiene la estructura de un gel.

- 2 trozos de la película esponjosa se estiran 15 veces su largo original durante su inmersión en agua a 98-100°C. Uno de los trozos se seca completamente a la temperatura ambiente (20 a 25°C) para obtener una película seca que no posee la estructura de un gel y

326194<sup>30</sup>



- 47 -

- que resulta clara, resistente y se hace fácilmente fi  
briloso. Las dos muestras orientadas, la que se ha se  
cado y la que es esponjada o en estado de gel, se tem  
plan en un baño de tintura acuosa que contiene 0,6 gr  
5. por litro de sal sódica de lignito sulfonado como agen  
te de dispersión y un colorante azul al acetado, más  
precisamente 4-(beta-hidroxietilamino)-metil-amino -  
antraquinona (n° 228 según el catálogo de la Asocia  
ción Americana de Químicos, tintoreros y coloristas).  
10. Se mantiene el baño a 40°C durante 2 horas 30 después  
de lo cual se retiran las muestras, se lavan con agua  
y se dejar secar a la temperatura ambiente. El trozo  
que había sido añadido al baño en estado de gel se ti  
ñe en azul, mientras que el que había sido secado an  
tes de ser introducido en el baño no se tiñe.  
15. Ejemplo 9.- Una solución de aproximadamente  
15,3% de un copolímero compuesto aproximadamente de un  
90% de acrilonitrilo y alrededor de 10% de acrilamida,  
disuelto en una solución acuosa a 55% aproximadamente  
20. de tiocianato sódico, se impele a través de una hilera  
de vidrio de un solo orificio que desemboca en el agua  
en circulación a 3,5°C para coagular la masa impelida y  
proporcionar un filamento de una hebra, esponjado y no  
estirado. Un largo de este filamento húmedo de hebra  
25. única que posee un diámetro de 760 milésimas de mm, se  
templa durante dos días en una solución acuosa al 50%  
de glicerina, y luego se deja secar al aire. El diáme  
tro del filamento secado al aire y tratado con gliceri  
na es de 660 a 710 milésimas de mm. Es claro, transparen  
te, muy flexible, muy dúctil y puede atarse para formar  
30.



- 48 - 326194

un nudo. Por el contrario, una parte del filamento húmedo y esponjado que se ha dejado secar al aire sin templarlo en una solución de glicerina, solamente tiene un diámetro de 500 milésimas de mm y es extremadamente frágil.

5.

Una muestra del filamento secado al aire y tratado con glicerina y una muestra del filamento secado al aire pero no tratado, se colocan en un baño de tintura que contiene una dispersión en agua a 40°C de 0,6 gr por litro de una materia colorante azul al acetato del mismo tipo que la utilizada en el ejemplo 8.

10.

Se dispersa la materia colorante en el agua utilizando una pequeña cantidad de aceite de ricino fuertemente sulfonado. Se dejan reposar las muestras durante 3 horas en el baño de tintura mantenido a 40°C. Al término de este periodo, la muestra tratada con glicerina está teñida en azul oscuro, en tanto que la que no ha sido tratada con glicerina no está teñida. Ello demuestra claramente que el tratamiento del filamento esponjado

15.

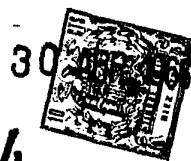
y no estirado (es decir, no orientado) con una solución acuosa de glicerina ha conservado la estructura de gel y ha permitido la tintura con un colorante al acetato.

20.

Después del lavado con agua, se divide en dos partes el filamento de hebra única lavado y teñido. Se deja secar una parte al aire mientras que la otra se coloca en una solución acuosa al 50% de glicerina. Después de secado al aire, el filamento lavado y teñido resulta muy frágil y quebradizo, lo que indica que la glicerina ha sido eliminada por la operación de lavado. Por ende, el filamento teñido y tratado con glicerina es muy

25.

30.



326194

flexible, lo que demuestra que la glicerina puede penetrar de nuevo en la estructura del gel teñido y reemplazar así cualquier glicerina quitada por el baño de tintura.

5. Según este ejemplo, se comprueba que el estado de gel de un producto de polimerización hidratado del tipo de que se ocupa el presente invento puede prolongarse o mantenerse por tratamiento del producto gelificado, por ejemplo por inmersión, con una solución acuosa de un agente humectante. Puede sacarse partida
10. de este descubrimiento para facilitar el tinte, por ejemplo de tejidos de acrilinitrilo polímero o copolímero. Por ejemplo, después de haber estirado la hebra de hilo hasta un grado óptimo, en la forma descrita anteriormente, con vistas a orientar las moléculas y mejorar sus propiedades, puede tratarse el hilo húmedo, orientado y con estructura de gel, con una composición
15. acuosa que comprenda un humectante, más particularmente una solución acuosa de un humectante orgánico soluble en agua, con o sin lavado con agua del hilo orientado antes del tratamiento con ayuda del agente humectante como se desee o según la necesidad. A continuación puede dejarse (o hacerse) secar al aire el hilo tratado, a una temperatura relativamente baja, por ejemplo entre
20. 20 y 60°C, a fin de evitar la pérdida del agua de hidratación del gel. Después de haber retorcido el hilo y fabricado el tejido, puede teñirse este último con ayuda de un colorante al acetato, como se describe más arriba, y después se lava con agua el tejido teñido para
25. eliminar el agente humectante y la materia colorante
- 30.



326194

no impregnada y, por último, se procede a la desecación.

- Ejemplo 10.- En este ejemplo, se han utilizado otros humectantes para tratar el mismo filamento de hebra única esponjado y no estirado (de un diámetro de 760 milésimas de mm) formado por un copolímero de acrilnitrilo y acrilamida, como el utilizado en el ejemplo 9, a saber, dietilenoglicol, trietilenoglicol, sorbitol y "Carbowax 900, 1.500 y 4.000", que son sustancias formadas de polietilenoglicol que tienen respectivamente un peso molecular medio de aproximadamente 900, 1500 y 4.000. Se han dejado templar muestras de los filamentos de hebra única en soluciones acuosas al 50% de cada uno de los agentes humectantes descritos durante 16 horas aproximadamente, después de la cual se han secado al aire a 23,9°C y a 38% de humedad relativa durante dos horas. Las muestras secas presentaban las características siguientes:

Humectante	Diámetro filamento milésimas	Propiedades del filamento
Dietilenoglicol	622 a 635	Claro, flexible, dúctil, puede anudarse.
Trietilenoglicol	635 a 660	" " " " "
Sorbitol	635 a 686	" " " " "
"Carbowax" 900	635 a 660	" " " " "
"Carbowax" 1500	635 a 660	" " " " "
"Carbowax" 4.000	635 a 660	Flexible, puede anudarse, menos dúctil que las otras muestras, graso al tacto como consecuencia de la presencia de cera en la superficie.

- A título de comparación, se ha dejado secar, a partir del estado de gel, un trozo de filamento no trata

326194



do de hebra única durante 30 minutos en las mismas con  
diciones de temperatura y de humedad. Al término de es  
te periodo, el filamento era seco y quebradizo y su diá-  
metro era de 482 a 508 milésimas.

- 5. Los filamentos secados al aire y tratados por el agente humectante han sido teñidos de la misma forma y con el mismo colorante al acetato que el utilizado en los ejemplos 8 y 9. Todos se han teñido eficazmente en azul y aparentemente con la misma intensidad.
- 10. Ejemplo 11.- Se ha utilizado igualmente en este ejemplo el mismo filamento de copolímero de hebra única, esponjado y no estirado, que el utilizado en los ejemplos 9 y 10. Después de haber templado los filamentos en las soluciones de agente humectante a las concentraciones
- 15. indicadas anteriormente durante 18 a 20 horas, se han extraído los filamentos del baño, se han enjugado y después secado en una corriente de aire moderada, a 22,8°C y a 26% de humedad relativa durante una hora y media. Una muestra del filamento no tratado estaba seca después
- 20. de una desecación de esta forma durante 30 minutos solamente. Era claro, quebradizo y su diámetro de 508 milésimas. Las propiedades de los filamentos tratados al baño humectante se indica a continuación:

Prueba no	Baño humectante	Diámetro filamento seco, mm.	Propiedades
1	Urea acuosa a 50 p 100	711 a 737	Blanco, opaco, muy flexible, dúctil.
2	Solución acuosa de 30 p 100 de urea y de 20 p 100 de glicerina	660	Blanquecino, opaco, muy flexible, dúctil.

30 APR



326194

3	Solución acuosa de 20 p 100 de urea y de 30 p 100 de glicerina	635 a 660	Claro, muy flexible dúctil.
4	Dispersión a 50 p 100 de aceite de ricino fuer- te sulfonado en agua	572 a 584	Claro, muy flexible dúctil.
5.			
5	Glicerina acuosa a 10 p 100	521	Claro
6	Glicerina acuosa a 30 p 100	584	Claro, muy flexible, dúctil.
10.			
7	Etilenocianhidrina acuo- sa a 50 p 100	558	Claro, muy flexible, muy dúctil.
8	Diglicerina acuosa a 10 p 100	533	Claro. .
15.	9 Diglicerina acuosa a 50 p 100	660	Claro, muy flexible, dúctil.

Los filamentos de hebra única tratados

20 al baño humectante y moderadamente secos han sido colocados a continuación durante 3 horas en un baño de tintura a 40°C que contenía 0,6 gr por litro de la misma materia colorante al acetato que la utilizada en los ejemplos precedentes, así como una

25 pequeña cantidad de aceite ricino fuertemente sulfonado, después de lo cual se han extraído del baño, lavado y secado al aire. Los resultados han sido los siguientes:



326194

30 ABR

Muestra	
de	Color del filamento teñido
prueba nº	

---

	1	Azul oscuro
5.	2	Azul oscuro
	3	Azul oscuro
	4	Azul ligeramente más claro que 1,2,3
	5	Azul más claro que 4
10.	6	Igual que 4
	7	Azul muy pálido
	8	Igual que 5
	9	Azul oscuro

15. De cuanto antecede se desprende que el orden de absorción del color es el siguiente:

	Muestra
	El más oscuro 1,2,3,y 9
	Ligeramente menos oscuro 4 y 6
	Más claro 3 y 8
20.	El más claro 7

25. Todos los filamentos tratados al baño humectante han sido teñidos con intensidades variables de colores. Por el contrario, el filamento seco al aire que no había sido tratado con un agente humectante permanece sin teñir cuando se ha templado en el baño colorante durante el mismo tiempo.

30. Aunque la etilenocianohidrina sea menos eficaz que los otros agentes humectantes ensayados en este ejemplo para conservar la estructura del gel y mejorar la afinidad para el color de la



substancia copolímica, es sorprendente comprobar que ejerce una acción plastificante notable sobre el filamento, de suerte que se obtiene un producto que posee una ductilidad extraordinariamente elevada.

5. He ahí un fenómeno que, aparentemente, es más que una cuestión de simple crecimiento, dado que filamentos de hebra única que hayan sido tratados con glicerina o diglicerina acuosa al 10%, aunque ofrecen un diámetro ligeramente menor, se han teñido sin embargo con un matiz ligeramente más oscuro que el filamento tratado con etilenocianohidrina.

10.

Ejemplo 12.- Es el mismo que el ejemplo 11, salvo que han sumergido los filamentos esponjados en agua durante 17 horas en las soluciones de agentes humectantes indicados anteriormente y que se han secado al aire los filamentos tratados es una corriente de aire moderada a 27,8°C y a 33% de humedad relativa durante una hora y media. Las propiedades de los filamentos tratados al baño humectante se indican a continuación:

15.

20.

Baño humectante	Diámetro filamento seco en milésimas	Propiedades
25. Solución acuosa de 15 p 100 de trietilenoglicol y de 15 p 100 de urea.	584	Claro, flexible y dúctil
Solución acuosa a 20 p 100 de trietilenoglicol y de 20 p 100 de urea	610	Claro, flexible, más dúctil que la muestra precedente
30.		

326194



- Solución acuosa de 25 p 100 de trietilenoglicol y de 25 p 100 de urea
5. Trietilenoglicol acuoso a 20 p 100
- Trietilenoglicol acuoso a 40 p 100
- Trietilenoglicol acuoso a 50 p 100
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 660 Ligeramente opaco, flexible y dúctil
- 584 Claro, flexible, dúctil
- 610 Claro, flexible, dúctil
- 648 a 661 Claro, flexible, muy maleable.
- Todas las muestras han sido teñidas en azul oscuro, aparentemente de la misma intensidad, utilizando el mismo baño colorante y el mismo procedimiento que los descritos en el ejemplo precedente.
- Los productos de polimerización de estructura de gel y en forma de filamento de hebra única a bajo otras formas son, en general completamente dúctiles después de haber sido tratados con ayuda de una solución acuosa de un humectante o de un plastificante, pudiendo este último constituir igualmente un agente humectante. Por ejemplo, un trozo de filamento de hebra única no orientada de un copolímero del tipo utilizado en el ejemplo 2 y que había sido tratado (por inmersión) en estado de gel húmedo, con ayuda de una solución acuosa de 20% de trietilenoglicol y de 20% de urea, ha sido estirado a la temperatura ambiente hasta varias veces su largo original y se ha secado después al aire. A continuación, se ha templado el filamento



de hebra única seca al aire en agua para eliminar el trietilenoglicol y la urea, y se ha dejado después secar al aire nuevo. Las dos partes estirada (diámetro 203 milésimas) y no estirada (508 milésimas) eran claras tras la desecación, pero mientras la parte no estirada era extremadamente quebradiza, la parte estirada era muy flexible y podía atarse para formar un nudo apretado, o doblada netamente a 180° sin romperse. La tenacidad de la parte estirada era del todo buena.

- 5.
10. Los productos de polimerización esponjados, teñidos o no, por ejemplo en forma de filamentos, y que pueden haber sido estirados lo más posible en agua caliente sin romperlos, pueden templarse en una solución acuosa de glicolonitrilo, etilenocianohidrina u otro plastificante o plastificante-humectante y secarse a continuación. El filamento seco puede alargarse posteriormente, por ejemplo en una atmósfera caliente tal como una corriente de aire cálido, después de lo cual se elimina el plastificante por lavado sumergiendo el filamento estirado en agua caliente, lavándolo y secándolo después. Puede aplicarse el mismo procedimiento en el tratamiento de objetos que tengan otras formas, de acrilonitrilo polímero o copolímero, esponjados, teñidos o no, por ejemplo productos de este tipo en forma de películas, láminas, vástagos, barras, tubos, etc.
- 15.
- 20.
- 25.

30. Ejemplo 13.- Muestras de filamentos de hebra única de acuagel que han sido hilados a partir del copolímero descrito en el ejemplo 6 y estirados a 1130% en agua hirviendo, han sido templados en una so



lución acuosa al 50% de trietileno-glicol durante una hora a la temperatura ambiente. Después del tratamiento, se han dejado secar los filamentos al aire a 26,6°C y 40% de humedad relativa durante 18 horas, después de lo cual han sido calentados durante 30 minutos a 60°C. Después se han teñido en la forma descrita a continuación.

Se han preparado baños de tintura compuestos cada uno con ayuda de uno de los colorantes al acetato que se indican:

4- (hidroxietilamino) - 1 - metilaminoantraquinona (prototipo nº 228 de la Asociación americana de química, tintoreros y coloristas).

4- Acetamino- 2<sup>l</sup>- hidroxí - 5' - metilazobenceno p,p' -dinitroazobenceno (colorante naranja al acetato prototipo nº 43 de la Asociación americana de químicos, tintoreros y coloristas).

4 - di - (hidroxietil) - amino - 2 - metil - 4' -nitroazobenceno (prototipo nº 236 de la Asociación americana de químicos, tintoreros y coloristas).

Los baños han sido preparados formando una pasta con ayuda de una parte de cada materia colorante con pequeñas cantidades de agua y de aceite ricino fuertemente sulfonado. A continuación, se ha añadido progresivamente, con agitación, agua a 80°C hasta un total de 1500 partes. Esta operación ha dado dispersiones que contenían aproximadamente 0,66 gr por litro de tintura.

Después de haber enrollado los filamentos de hebra única tratados con trietilenoglicol sobre bo



binas de vidrio, se les ha templado durante 3 horas en baños de tintura mantenidos a 40°C. A continuación se han lavado los filamentos.

- NOTA -

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por diez años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ARTICULOS CONFORMADOS A PARTIR DE POLIACRILONITRILLO TERMOPLASTICO". caracterizandose por lo siguiente:
10. 1a.- Procedimiento para la obtención de artículos conformados a partir de poliacrilonitrilo termoplástico que comprende al menos 85% en peso de acrilonitrilo, caracterizado porque se hace precipitar este producto de polimerización, aproximadamente en la forma que desea dársele, a partir de una solución coagulable en agua de este producto poniendo en contacto esta solución con un coagulante líquido que comprende agua, no sobrepasando este coagulante sensiblemente, la temperatura de + 10°C; a continuación
15. se procede al estirado del producto precipitado, en presencia de humedad y a una temperatura comprendida entre 70°C aproximadamente y 110°C aproximadamente, hasta una elasticidad de al menos 100%, estando la temperatura del coagulante comprendida entre -15°C y + 10°C.
- 20.
- 25.
- 30.



5. 2a.- Procedimiento, según la reivindicación 1a, caracterizado porque el producto de polimerización utilizado es un copolímero que comprende, en peso, aproximadamente 90 a 95% de acrilonitrilo y aproximadamente 10 a 5% de acrilato de metilo, estando comprendido el peso molecular del producto de polimerización entre 15.000 y 300.000.

10. 3a.- Procedimiento, según la reivindicación 1a, caracterizado porque el producto de polimerización se disuelve en una solución acuosa concentrada de una sal metálica soluble en agua que suministra iones fuertemente hidratados, por ejemplo un tiocianato, tal como tiocianato cálcico para formar dicha solución coagulable en agua.

15. 4a.- Procedimiento, según la reivindicación 1a, caracterizado porque la temperatura del coagulante está comprendida entre 0°C y 5°C aproximadamente.

20. 5a.- Procedimiento, según la reivindicación 1a, caracterizado porque el producto precitado se pone en contacto, ya sea antes o después del estirado, con un colorante al acetato.

25. 6a.- Procedimiento, según la reivindicación 1a, caracterizado porque el producto precitado se pone en contacto con una solución acuosa de un agente humectante, tal como un compuesto polihidroxilado.

30. 7a.- "Procedimiento para la obtención de artículos conformados a partir de poliacrilonitrilo termoplástico", tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria y en los dibujos adjuntos.



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

Madrid,

30 ABR. 1966

AMERICAN CYANAMIDE COMPANY,

P. P. Represent: F. Hernández Ruiz,

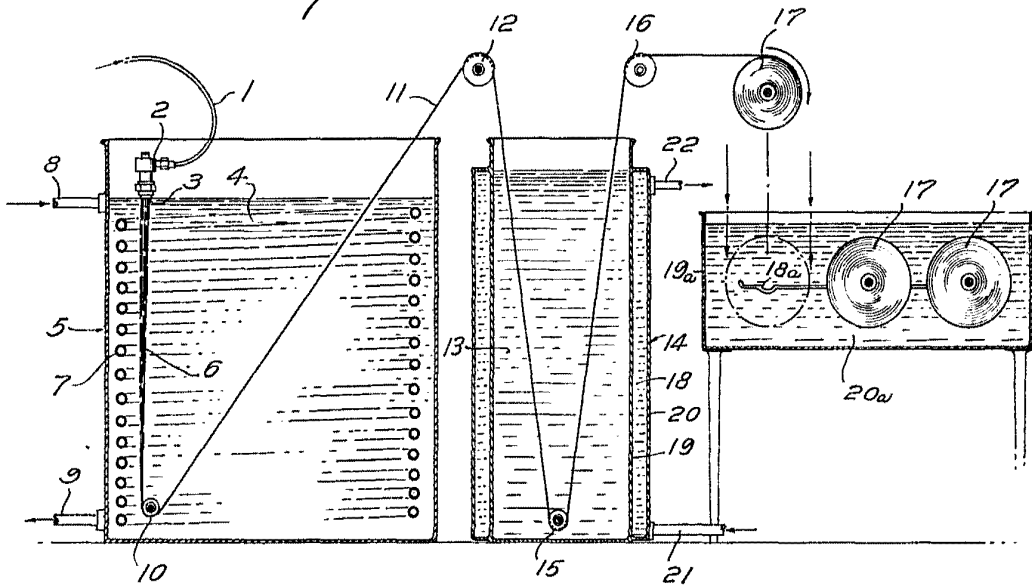
326194

ESCALA



326194

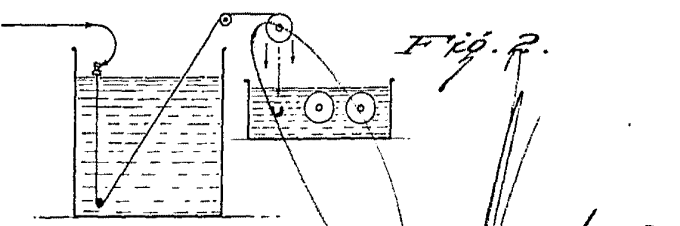
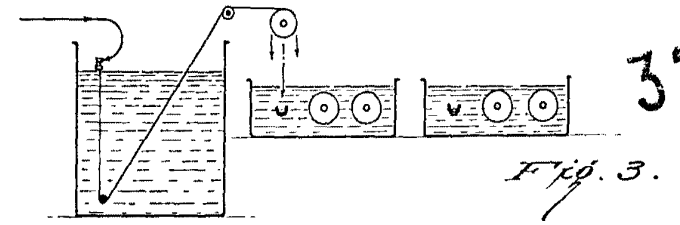
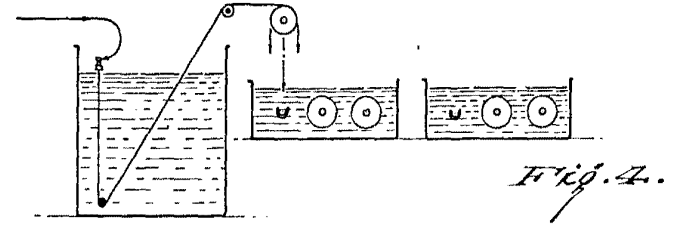
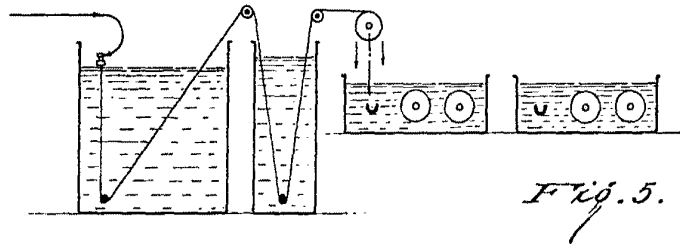
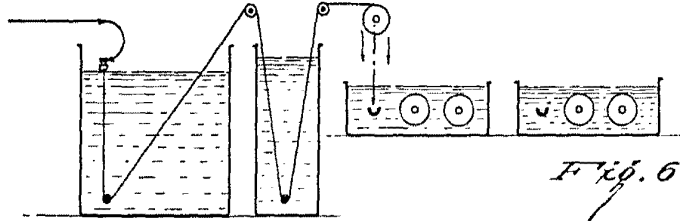
Fig. 1.



*[Handwritten signature]*  
30 ABR. 1936  
Madrid

ESCAPA  
VARIABLE

326194



326194

30 JUN 1900

Madrid

J. GOMEZ  
Firmado

*[Handwritten signature]*