

387774

PATENTE DE INVENCION

Case Nº 23.985

|                      |
|----------------------|
| SECCION TECNICA      |
| CLASIFICACION I.P.C. |
| CLASE <u>D 01</u>    |
| SUBCLASE <u>B</u>    |



*Memoria Descriptiva*

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE FIBRAS DE POLIMEROS  
ACRILICOS.

-----

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

-----

Esta invención se relaciona con un procedimiento para la producción de fibras acrílicas que contienen, distribuido en las mismas, un poli(vinil cianoetiléter) como una fase separada continua por toda la longitud de la fibra, estando separada dicha fase de

5.

387774



poliéter de dicha fase de poliacrilonitrilo y separadas entre sí por espacios vacíos.

- En particular, esta invención se relaciona con fibras acrílicas en las cuales se obtienen mejoras en propiedades higroscópicas, antiestáticas, lustrosas y de blandura. El procedimiento implica la hilatura en húmedo de una solución polimera que comprende una mezcla de un polímero de acrilonitrilo y un poli(vinilcianoetiléter), en el que, durante el proceso de hilatura, se presenta una separación de fases de los polímeros, que se traduce en la distribución del poli(vinilcianoetiléter) dentro de dicha fibra como una fase separada continua por toda la longitud de la fibra desunida del polímero de acrilonitrilo y separada del mismo por un espacio vacío. La fibra resultante presenta una apariencia en la cual el poli(vinilcianoetiléter) tiende a verse como una dispersión similar a un rayado en el interior de la fibra.
- En la técnica anterior ya es conocido que pueden conseguirse mejoras en las propiedades de las fibras acrílicas mezclando un poli(vinilcianoetiléter) con un polímero de acrilonitrilo. Por ejemplo, en la patente USA N° 2.938.008, del 24 de mayo de 1960, de Hare se describe una fibra de propiedades mejoradas, la cual está basada en una mezcla homogénea de un polímero de acrilonitrilo y un poli(vinilcianoetiléter). Las mejoras en las propiedades resultantes consisten en la resistencia a la abrasión, anti-fibrilación y capacidad de teñido. A este respecto, los polímeros no solo son mutuamente solubles en el disolvente del polímero sino que son compa-
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



tibles entre sí en la forma fibrosa. Las mejoras en propiedades resultantes consisten en aquellas asociadas con una distribución homogénea de polímeros por toda la estructura fibrosa y no existe ninguna separación de fases de los polímeros compatibles.

5. De acuerdo con la presente invención, se proporciona una fibra acrílica que comprende un polímero de acrilonitrilo y un poli(vinilcianoetiléter), estando presente dicho éter en una cantidad que oscila desde el 2 al 25 % en peso aproximadamente, basado en el peso total de la fibra, y estando distribuido como una fase separada dentro de dicha fibra, extendiéndose continuamente dicha fase de éter por toda la longitud de la fibra y estando desunida de dicho polímero de acrilonitrilo y separada del mismo por un espacio vacío, estando eterificado el poli(vinilcianoetiléter) con grupos cianoetilo en un grado comprendido entre el 55 y el 75 % aproximadamente de la eterificación completa teórica con acrilonitrilo.

10. Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar las fibras antes descritas, cuyo proceso comprende la preparación de una solución homogénea de hilatura en un disolvente adecuado de polímero de un polimero de acrilonitrilo y de 2 a 25 % en peso aproximadamente, basado en el peso total del polímero en dicha solución de un poli(vinilcianoetiléter) que está eterificado en un grado comprendido entre el 55 y el 75 % aproximadamente de la eterificación completa teórica con acrilonitrilo, la hilatura en húmedo de dicha solución polimera en un coagulante para di-



1977

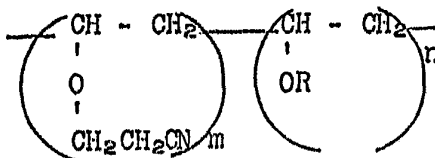
chos polímeros, el lavado de los filamentos coagulados húmedos-gelificados así formados, el estirado del filamento húmedo-gelificado y el secado del filamento estirado.

5. Las fibras de la presente invención poseen unas propiedades mejoradas con respecto a las fibras acrílicas convencionales, tales como las propiedades de brillantez, hidroscopticidad y blandura y tienen una tendencia reducida a la acumulación de cargas eléctricas estáticas. Las fibras exhiben la apariencia de tener una dispersión rayada o listada del poli(vinilciao noetiléter) en las mismas, aunque dicho poliéter está dispersado como una fase separada dentro de la fibra, extendiéndose continuamente por toda la longitud de la fibra como una fase separada desunida de la fase del polímero de acrilonitrilo y separada del mismo por espacios vacíos.

10. Como polímero de acrilonitrilo que puede emplearse en la presente invención se pueden mencionar a los polímeros de acrilonitrilo formadores de fibras convencionales, así como a los copolímeros que contienen como mínimo un 70 % en peso de acrilonitrilo. Igualmente puede emplearse una mezcla de dos o más de tales polímeros. Se conocen numerosos monómeros de tipo vinílico que son copolimerizables con el acrilonitrilo y proporcionan unos copolímeros formadores de fibras deseables. Tales monómeros de tipo vinílico pueden emplearse simplemente o en mezcla con acrilonitrilo en tanto en cuanto su concentración total en el copolímero no sea superior al 30 % en peso aproximadamente.



Como poli(vinilcianoetiléteres) útiles en la presente invención, se pueden mencionar a los de fórmula general:



5. en la que  $m + n$  representa el contenido total del polímero y  $m$  representa del 55 al 75 % aproximadamente del contenido total, siendo R hidrógeno o un grupo acetilo. El peso molecular del polímero puede variar ampliamente y no constituye un factor crítico. Normalmente, se emplean los polímeros correspondientes a aquellos en los
10. que el alcohol polivinílico no sustituido tiene un peso molecular del orden de 10.000 a 100.000 aproximadamente.
15. Un procedimiento típico para la obtención de un poli(alcoholvinílico) consiste en la polimerización de acetato de vinilo y la ulterior saponificación del polímero resultante. El tanto por ciento de grupos hidroxilo producidos dependerá del grado en el cual se efectue la saponificación. Para obtener el cianoetiléter, el poli(acetato de vinilo) saponificado se hace reaccionar con acrilonitrilo bajo condiciones alcalinas y, puesto que tales condiciones efectúan también la saponificación, resulta posible llevar a cabo simultáneamente la saponificación y la eterificación. Así, los
20. poli(vinilcianoetiléteres) útiles se obtienen fácilmente mediante saponificación y eterificación controladas
- 25.



del poli(acetato de vinilo). Como antes se ha indicado, el empleo del poli(vinilcianoetiléter) deberá ser en una cantidad comprendida entre el 2 y el 25 % en peso aproximadamente, basado en el peso total del polímero.

5. En el caso de que el valor de  $m$  en la fórmula anteriormente dada sea inferior al 55 % aproximadamente, el poli(vinilcianoetiléter) se disuelve del filamento extruido en el baño coagulante, en la etapa de lavado que sigue a continuación o en ambos, y no estará presente en la fibra final. Por otro lado, si el valor de  $m$  es superior al 75 % aproximadamente, el poli(vinilcianoetiléter) llegará a ser compatible con el polímero de acrilonitrilo y no se obtendrá entonces la separación y fase desunida deseadas. En el caso de que el
10. contenido en poli(vinilcianoetiléter) sea inferior al
15. 2 % en peso aproximadamente, basado en el peso total del polímero, dicho contenido no proporcionará ninguna mejora significativa en las propiedades de la fibra resultante. Por otra parte, si el contenido de poli(vinilcianoetiléter) es superior al 25 % en peso aproximadamente,
20. basado en el peso total del polímero, las fibras gelificadas e hinchadas después del secado, independientemente de la temperatura de secado, tenderán a pegarse entre sí, aparentemente debido a la incapacidad para combinar el
25. poli(vinilcianoetiléter) como una fase separada dentro de la fibra.

Como disolvente para preparar la solución de hilatura de los polímeros, pueden utilizarse los disolventes orgánicos o los disolventes de sales inorgánicas y ácidos inorgánicos. Por ejemplo, como disolven-



1974

- tes orgánicos, puede emplearse dimetilformamida, dimetilacetamida y dimetilsulfóxido. Como disolventes de sales inorgánicas, pueden emplearse, por ejemplo, soluciones acuosas concentradas de tiocianatos, tales como los
5. tiocianatos de sodio, potasio, amonio y calcio y mezclas de estos, soluciones acuosas concentradas de cloruro de zinc y soluciones acuosas concentradas de cloruro de litio. Como soluciones de ácidos inorgánicos, por ejemplo, pueden emplearse ácido nítrico y ácido sulfúrico, acuosos concentrados.
- 10.

- Como coagulante para la solución del polímero hilado, se emplea normalmente los coagulantes líquidos empleados generalmente en la hilatura en húmedo, teniendo en cuenta las relaciones idóneas entre el disolvente del polímero y el coagulante, como ya es bien conocido en la técnica. Por ejemplo, entre los coagulantes adecuados, se encuentran el agua, las soluciones acuosas de las sales o ácidos inorgánicos antes indicados, en las cuales la concentración de sal o ácido no es superior al 20 % en peso, soluciones acuosas de los disolventes orgánicos antes indicados, en las cuales la concentración del disolvente orgánico es del orden del 20 al 70 % en peso de las mismas, o polietilenglicol.
- 15.
- 20.

- En la realización del proceso de la presente invención, se prepara una solución de hilatura disolviendo el polímero de acrilonitrilo y el poli(vinilcianoetiléter) en un disolvente adecuadamente seleccionado. Con preferencia, esta solución se prepara disolviendo primeramente el poli(vinilcianoetiléter) en al menos una porción del disolvente seleccionado, añadiendo
- 25.
- 30.



se entonces el acrilonitrilo mientras se efectua cualquier ajuste necesario del contenido en disolvente. Generalmente, se prefiere ajustar el contenido en polímero de la solución de hilatura a un 10 - 30 % en peso aproximadamente, basado en el peso total de la solución de hilatura. No obstante, no es necesario restringir el contenido en polímero del baño de hilatura a esta gama específica puesto que los factores tales como la viscosidad de la solución, temperatura de la solución de hilatura y naturaleza del disolvente, influyen las concentraciones en polímero útiles en casos específicos.

La solución polímera se hila en húmedo en un coagulante apropiado, de acuerdo con los procesos convencionales. Después de la coagulación, los filamentos se lavan, se estiran y se secan, según los procesos convencionales, con la excepción de que la temperatura de secado no deberá ser superior a 115°C aproximadamente, ya que el secado de los filamentos húmedos-galificados a temperaturas más elevadas, tenderá a que se presente un pegado de las fibras entre sí. Después del secado, pueden llevarse a cabo otras etapas convencionales normalmente empleadas, según se desee.

Aunque no se conoce por cierto ningún mecanismo responsable de las fibras de la presente invención y los inventores no desean por otra parte relacionarse con una teoría particular, se sugiere la siguiente teoría. Ambos polímeros son coagulados por el baño coagulante a medida que este penetra en la solución polímera extruida, pero la velocidad de coagulación difiere entre los dos polímeros. El polímero de



- acrilonitrilo se coagula primero tras el contacto con el coagulante y forma la periferia exterior del filamento húmedo-gelificado. Puesto que el poli(vinilcianoetiléter) es incompatible con el polímero de acrilonitrilo coagulado y no se precipita inmediatamente por el coagulante, el poli(vinilcianoetiléter) en forma de solución se desplaza hacia el centro del filamento por el coagulante que penetra y formando el contenido en aumento del acrilonitrilo coagulado dentro de la pared periférica del filamento gelificado. Aunque el coagulante puede penetrar en la naturaleza porosa del filamento gelificado, el poli(vinilcianoetiléter) es incapaz de dicha penetración y permanece dentro de la estructura gelificada. Eventualmente, a medida que continua la coagulación, el poli(vinilcianoetiléter) se coagula dentro de la fibra como una fase separada del polímero de acrilonitrilo, pero, debido a que el poli(vinilcianoetiléter) permanece como una solución interconectada dentro del filamento gelificado, la fase de poli(vinilcianoetiléter) permanece conectada a lo largo de la longitud del filamento formado. Puesto que se forma primeramente, la fase separada de poli(vinilcianoetiléter) se une a la porción interna de la fase de acrilonitrilo. Ulteriormente, después del lavado, estirado y secado, y debido a las diferencias en los estados hinchados de los polímeros y distintas contracciones de los mismos, el poli(vinilcianoetiléter) llega a desunirse del polímero de acrilonitrilo, formándose entre las estructuras polímeras espacios vacíos. Se cree que esta última estructura surge del efecto de dispersión rayada observada. Igualmente se cree
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



que la estructura unida de la fibra da lugar a las propiedades mejoradas observadas.

A continuación, la invención se ilustra por los siguientes ejemplos, en los cuales todas las partes y porcentajes se indican en peso a menos que se indique lo contrario.

5.

Los diversos ensayos de los cuales se han registrado las cifras de los siguientes ejemplos, se llevan a cabo en la forma siguiente.

10.

1) VALOR K/S

Se sumergen 1,5 g de la fibra a medir en una solución a 70°C de las materias siguientes:

0,5 % de azul básico C.I. 22

1,0 % de ácido acético

15.

10,0 % de sulfato sódico

20.

basándose los porcentajes en el peso de las fibras. El volumen de la solución es de 50 veces el peso de las fibras. Tras sumergir las fibras, el baño se calienta a 100°C a una velocidad de 1°C por minuto, manteniéndose entonces el baño a 100°C durante 30 minutos. A continuación, las fibras son enfriadas gradualmente en el baño, se extraen y se secan. Se toma entonces 1 g de las fibras teñidas y se determina la reflectancia empleando una fuente de luz monocromática. El valor K/S se determina a partir de la ecuación de Kubelka-Munk:

25.

387774<sup>2</sup>



$$K/S = (1-R)^2/2R$$

en la que R es la reflectancia medida, K es el coeficiente de absorción de las fibras y S es el coeficiente de difusión de las fibras.

5. El valor  $K/S$  representa cuantitativamente la magnitud del área superficial reflectante interna, indicando los valores  $K/S$  más pequeños, las áreas superficiales reflectantes internas más grandes. Así, el valor  $K/S$  indica el grado de dispersión rayada formada dentro de las fibras por el poli(vinilcianoetiléter).

10. 2) BRILLO SUPERFICIAL DE ESPEJO, GRADO 60 ( $G_s^{60}$ )

15. Ciertas muestras de fibras, de las cuales se había eliminado cualquier rizo, se disponen en paralelo y en forma plana en un cartón, para presentar una superficie fibrosa rectangular de un tamaño de 6 x 4,5 cm. A continuación se determina el valor  $G_s^{60}$  de acuerdo con el método descrito en JIS 2-8741 empleando un medidor del brillo GM-5 (fabricado por Murakami Color Technical Laboratory).

20. Las mediciones del brillo se obtienen con el ángulo de incidencia paralelo a la dirección axial de la fibra.

3) HIGROSCOPICIDAD

25. Aproximadamente 2 g de las fibras a medir se someten a un secado previo, durante 1 hora, a 80°C, condicionándose entonces a 20°C y una humedad rela

387774<sup>29</sup>



5. tiva del 65 %, durante 24 horas. Se pesan las fibras con-  
dicionadas y el peso resultante se designa como A. En-  
tonces, las fibras se secan, durante 20 horas, a 60°C y  
una presión equivalente a 50 mm de Hg empleando un seca-  
dor de vacío que contiene pentóxido de fósforo. Las fi-  
bras así secadas se pesan, designándose el peso como B.  
La higroscopicidad se calcula a partir de la siguiente  
fórmula, empleando los pesos anteriormente designados:

$$\text{Higroscopicidad (\%)} = \frac{A - B}{B} \times 100$$

10. 4) ACTIVIDAD ANTIESTATICA

Las fibras se condicionan, durante 16 horas, a 20°C y una humedad relativa del 65 %. A conti-  
nuación se mide la resistividad eléctrica de la superfi-  
cie de la fibra empleando un medidor apropiado (Textrome<sup>R</sup>  
15. modelo GR-54, manufacturado por Chuo Electronic Indus-  
trial Company, Ltd.).

5.) LONGITUD DE ABSORCION DE AGUA

20. Las fibras a medir se hilan en un solo  
hilo de algodón de 72 m/kg que tiene 325 torsiones por me-  
tro. Se pliegan dos de tales hilos simples empleando 540  
torsiones por metro en el plegado. El hilo así obtenido  
se teje por punto en un género de dibujo plano que tie-  
ne un peso de 200 mg/cm<sup>2</sup>. Una muestra de ensayo de 3  
cm de ancho y 12 cm de largo, se corta del citado géne-  
ro. La muestra de ensayo se cuelga verticalmente a una  
25.



altura fija con su extremo inferior mantenido sumergido en un tanque de agua mediante tensión. El ensayo se lleva a cabo en una habitación condicionada a 20°C y una humedad relativa del 65 %, empleando agua a 20°C.

5. Una vez que la muestra se ha mantenido en la posición indicada durante 10 minutos, se mide y registra la altura de agua que ha subido por el genero. En el caso de que la altura sea superior a 95 mm dentro de límite de tiempo de 10 minutos, se modifica el ensayo con el fin de que

10. el tiempo requerido para alcanzar la altura de 95 mm sea registrado.

EJEMPLO 1

=====

Para preparar un poli(vinilcianoetil-éter) se emplea un poli(acetato de vinilo) que ha sido saponificado en un grado superior al 95 %. Una parte del

15. poli(alcohol vinílico) resultante, que tiene un grado de polimerización de 1.700, es decir, un peso molecular de 75.000 aproximadamente, se disuelve en 10 partes de una solución acuosa al 1 % de hidróxido sódico. A esta solución se añaden 3 partes de acrilonitrilo y la mezcla se

20. agita y se hace reaccionar a 50°C durante 150 minutos. A continuación se filtra la mezcla de reacción, la torta del filtro se lava con agua y se recupera. Se obtiene un poli(vinilcianoetiléter) que contiene 60,2 % del contenido teórico total de grupos cianoetilo. El polímero

25. resultante contiene agua en una cantidad del 45 %.

En 7,2 partes de una solución acuosa al 60 % de tiocianato sódico, se disuelve una parte del



29 ENE. 1971

poli(vinilcianoetiléter) obtenido anteriormente. Como po-  
límico de acrilonitrilo se emplea un copolímero de la si-  
guiente composición monómera:

91 %, acrilonitrilo

5. 8,73 %, acrilato de metilo

0,27 %, metalilsulfonato sódico

- 9 partes de este polímero y 6,9 par-  
tes de agua, se añaden a la solución de poli(vinilciano-  
etiléter) y se agita para obtener una lechada uniforme.
10. A la lechada se añaden entonces 24,1 partes de la solu-  
ción acuosa al 60 % de tiocianato sódico y la mezcla se  
agita a 60°C, durante 75 minutos, para obtener una solu-  
ción clara. La solución obtenida, que tiene una relación  
de polímero de acrilonitrilo a poli(vinilcianoetiléter)
15. de 90 : 10, se calienta entonces a 70°C, se hila a tra-  
vés de una hilera dentro de un baño coagulante acuoso  
consistente en una solución acuosa al 12 % de tiocianato  
sódico mantenida a una temperatura de -3°C. Los filamen-  
tos así formados se lavan con agua mientras se estiran
20. en una relación de estirado de 2 : 1, se estiran de nue-  
vo en una relación de estirado de 5 : 1 en agua hirvien-  
do y se secan finalmente a 90°C. A continuación, las fi-  
bras secas se relajan en una atmósfera de vapor de agua  
a 115°C para producir las fibras acrílicas de la presente
25. invención.



EJEMPLO COMPARATIVO A

En este ejemplo, el polímero de acrilonitrilo del ejemplo 1 era el único polímero de las fibras de hilatura. Se disuelven 10 partes del polímero de acrilonitrilo del ejemplo 1 en 90 partes de una solución acuosa al 48 % de tiocianato sódico. La solución de hilatura así obtenida se hila en filamentos siguiendo el procedimiento del ejemplo 1. Los filamentos coagulados se lavan con agua y se estiran al igual que en el ejemplo 1. Las fibras estiradas se secan a una temperatura de bulbo seco de 120°C a una humedad relativa del 20 % y se relajan entonces en una atmósfera de vapor de agua a 120°C durante 10 minutos.

En la Tabla I siguiente se indican las propiedades de las fibras obtenidas en el ejemplo 1 y en el ejemplo comparativo A.

T A B L A I

| Propiedad   | Fibras del ejemplo 1 | Ejemplo comparativo A |
|---|----------------------|-----------------------|
| Valor K/S   | 0,997                | 1,600                 |
| Higroscopicidad   | 3,0 %                | 1,8 %                 |
| Brillo superficial de espejo de grado 60 ( $G_s^{60}$ ) | 48                   | 33                    |
| Resistividad superficial                                | $10^9$ ohms          | $10^{12}$ ohms        |



Como es evidente a partir de los datos de la Tabla I, las fibras de la presente invención poseen un efecto de dispersión rayada mejorado (como se indica por los valores K/S) con respecto a las fibras convencionales y poseen también una higroscopicidad, brillantez y propiedades antiestáticas mejoradas con respecto a estas fibras convencionales.

En adición, la evaluación de las fibras por tacto revela una blandura mejorada de las fibras de la presente invención en relación con las fibras convencionales.

EJEMPLO 2

=====

Se disuelve una parte del poli(vinilcianoetiléter) preparado en el ejemplo 1 en 4,8 partes de una solución acuosa al 60 % de tiocianato sódico. A esta solución se añaden 4,6 partes de agua y 5,7 partes de un copolímero que contiene un 45 % de agua y que posee la siguiente composición monómera:

91 % de acrilonitrilo  
8,73 % de acrilato de metilo  
0,27 % de metalilsulfonato sódico

La mezcla se agita para formar una lechada y a continuación se añaden 16,1 partes de solución acuosa al 60 % de tiocianato sódico y la mezcla se agita durante 75 minutos mientras se mantiene la temperatura de 60°C con el fin de obtener una solución homogénea. La relación del polímero de acrilonitrilo al poli(vinilciano



etilóter) es de 85 : 15. La solución se calienta entonces a 70°C y se hila a través de una hilera en un baño coagulante de tiocianato sódico acuoso al 12 % mantenido a -3°C. Los filamentos así obtenidos se lavan con agua y se estiran simultáneamente en una relación de estirado de 2X. A continuación los filamentos se estiran adicionalmente en agua hirviendo en una relación de estirado de 5X. Después del estirado, la fibra se seca a 115°C y se relaja entonces en una atmosfera de vapor de agua a 115°C. Las propiedades de las fibras obtenidas se indican en la Tabla II.

T A B L A II

=====

| Propiedad                    |   |
|------------------------------|---|
| Valor K/S                    | 0,701                                       |
| Higroscopicidad              | 5,5 %                                       |
| G <sub>s</sub> <sup>60</sup> | 41  |
| Resistividad superficial     | 10 <sup>9</sup> ohms                        |
| Absorción de agua            | 3 min. 50 segundos para una altura de 95 mm |

20. Cuando las fibras del ejemplo comparativo A se ensayaron con respecto a la absorción de agua, se encontró que la longitud era solamente de 76 mm después de 10 minutos.



EJEMPLO 3

=====

5. Siguiendo el procedimiento del ejemplo 1 se prepara un poli(vinilcianoetiléter). En este ejemplo, la cantidad de acrilonitrilo empleado en la formación del éter es de 2,4 partes por parte de poli(alcohol vinílico). Se obtiene un poli(vinilcianoetiléter) que contiene un 55,2 % del contenido teórico total de grupos cianoetilo.

10. Empleando este poli(vinilcianoetiléter) se preparan fibras siguiendo el procedimiento del ejemplo 2. En la Tabla III se indican las propiedades de las fibras.

EJEMPLO COMPARATIVO B

=====

15. Se repite el procedimiento del ejemplo 3, excepto que la cantidad de acrilonitrilo empleado es de 1,8 partes por parte de poli(vinilcianoetiléter) que contiene un 49,7 % del contenido total teórico de grupos cianoetilo.

20. Empleando este poli(vinilcianoetiléter); se preparan fibras siguiendo el procedimiento del ejemplo 2. En la Tabla III se indican las propiedades de las fibras.



T A B L A III

| Propiedad                    | Ejemplo 3 | Ejemplo compara-<br>tivo B |
|------------------------------|-----------|----------------------------|
| Valor K/S                    | 1,0       | 1,5                        |
| G <sub>s</sub> <sup>60</sup> | 40        | 27                         |

5. Las cifras indican que cuando el poli(vinilcianoetiléter) tiene un 49,7 % del contenido total teórico de grupos cianoetilo, las fibras obtenidas no poseen el efecto de dispersión rayada o brillantez deseados. Igualmente, las cifras indican que un poli(vinilcianoetiléter) que tiene un 55,2 % del contenido total teórico de grupos cianoetilo produce las propiedades deseadas.
- 10.

EJEMPLO 4  
=====

15. Se disuelven 1,8 partes del poli(vinilcianoetiléter) obtenido en el ejemplo 1, en 40 partes de dimetilformamida. A esta solución se añaden 9 partes de un copolímero en polvo seco obtenido a partir de un contenido en monómero de:

20. 91 partes de acrilonitrilo  
8,72 partes de acrilato de metilo  
0,27 partes de metililsulfonato de sodio

La mezcla se agita durante 120 minu-



tos a 50°C para preparar una solución homogénea de hilatura. La solución de hilatura se hila a 50°C en un baño coagulante mantenido a 70°C y que consiste en polietilenglicol de peso molecular 400. Los filamentos así obtenidos se estiran en una relación de estirado de 5X en un baño de polietilenglicol de peso molecular 600 y mantenido a 120°C. A continuación, los filamentos se lavan con agua a temperatura ambiente y se secan a 115°C. Las fibras se relajan entonces en una atmósfera de vapor de agua a 120°C. Las propiedades de las fibras resultantes se indican en la Tabla IV.

T A B L A IV  
=====

| Propiedad                    |                      |
|------------------------------|----------------------|
| Valor K/S                    | 0,701                |
| 15. Higroscopicidad          | 6,2 %                |
| G <sub>s</sub> <sup>60</sup> | 38                   |
| Resistividad superficial     | 10 <sup>7</sup> ohms |

Este ejemplo demuestra la utilidad de un disolvente orgánico de polímero en la presente invención.

EJEMPLO 5  
=====

Se disuelve una parte del poli(vinil-



5. cianoetiléter) preparado en el ejemplo 1, en 36,1 partes de una solución acuosa al 60 % de tiocianato sódico. A esta solución se añaden entonces 49 partes de un copolímero que contiene 45 % de agua y que está basado en una composición monómera de:

- 91 % de acrilonitrilo
- 8,73 % de acrilato de metilo
- 0,27 % de metililsulfonato de sodio

10. A continuación se añaden 34,4 partes de agua y la mezcla se agita para formar una lechada uniforme. Se añaden entonces 120,5 partes de una solución acuosa al 60 % de tiocianato sódico, efectuándose la agitación durante 75 minutos mientras se mantiene la composición a 60°C, con el fin de producir una solución homogénea.

15. La solución contiene al polímero de acrilonitrilo y al poli(vinilcianoetiléter) en una relación de 98 : 2 respectivamente.

20. La solución se hila entonces en fibras siguiendo el procedimiento del ejemplo 2. Las fibras resultantes exhiben un valor K/S de 0,759.

N O T A  
=====

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una

*ME*



solicitud de patente presentada en Japón, nº SHO 45-8882 de 31 de enero de 1970, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita una Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE FIBRAS DE POLIMEROS ACRILICOS, caracterizándose por lo siguiente:

5.

10.

15.

20.

25.

30.

1.- Procedimiento para la preparación de fibras de polímeros acrílicos; caracterizado porque comprende preparar una solución homogénea de hilatura en un disolvente de polímero adecuado, de un polímero de acrilonitrilo y de 2 a 25 % en peso aproximadamente, basado en el peso total del polímero, de un poli(vinilcianoetiléter) que está eterificado en un grado del 55 al 75 % aproximadamente de la eterificación total teórica con acrilonitrilo; hilar en húmedo dicha solución polímera en un coagulante para dichos polímeros; lavar los filamentos coagulados húmedos-gelificados; estirar los filamentos lavados; y secar los filamentos estirados.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como disolvente del polímero se utiliza una solución acuosa de una sal inorgánica.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como disolvente del polímero se emplea un disolvente orgánico.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el secado de las fibras estiradas se realiza a una temperatura de hasta 115°C.

MGE



5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa de lavado se realiza un estirado parcial.

5. 6.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicha sal inorgánica acuosa es un tiocianato.

7.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque dicho disolvente orgánico es dimetilformamida.

10. 8.- Procedimiento para la preparación de fibras de polímeros acrílicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 23 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15.

*[Handwritten signature]*

Madrid, 29 ENE. 1971

AMERICAN CYANAMID COMPANY

J. GOMEZ ACEBO Y MODRY  
c. n. Firmador: F. Hernández Rute

*[Handwritten initials]*