

Cas G. 55

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>DO/</u>
SUBCLASE <u>B</u>



P A T E N T E

388684

D E

I N T R O D U C C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR FIBRAS HILANDO EN SECO O EN HUMEDO SOLUCIONES DE POLIMEROS DE ACRILONITRILLO", a favor de la firma italiana, CHATILLON SOCIETA ANONIMA ITALIANA PER LE FIBRE TESSILI ARTIFICIALI S.p.A., residente en MILAN (Italia) 7/13 Via Conservatorio.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Este invento se refiere a un procedimiento en continuo, mejorado, para producir a partir de polimeros de acrilnitrilo, filamentos y fibras con propiedades típicas mejoradas, tales como: mayor estabilidad térmica excelente alargamiento en la ruptura, escasa fragilidad estructura superficial más compacta, tingibilidad excelente y uniforme muy buena aptitud para someterse a una elaboración textil y excelentes características para la aplicación de las fibras, como, por ejemplo, resistencia del tacto a los lavados, hilos para tricotaje con aspecto mejorado, etc.
- 5.
- 10.

Se conocen ya varios métodos para producir filamentos, fibras, películas y similares de polimeros de acrilnitrilo. Por lo general, estos métodos comprenden: la disolución del

388684



5. polímero en uno de sus disolventes, como por ejemplo, N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilformamida carbonato de etileno, sulfóxido de dimetilo soluciones acuosas de sales etc. la extrusión, en un medio coagulante de la solución así obtenida, lavado de los filamentos resultantes estiramiento de éstos y secado.

10. Sin embargo, los filamentos y las fibras producidas por las técnicas indicadas antes tienen características mecanicofísicas insatisfactorias: estos filamentos, por ejemplo, son por lo general muy frágiles, insuficientemente penetrables para los colorantes, poco estables dimensionalmente frente a los tratamientos térmicos y carecen de características de tenacidad al nudo y extensibilidad que permitan emplearlos ventajosamente en la industria textil.

15. Por este motivo, normalmente las fibras, después del estiramiento, se someten, en estado de distensión, a un tratamiento a temperatura alta y eventualmente con presión alta, en presencia de vapor de agua húmedo o saturado. Este tratamiento a temperatura alta implica no obstante un perjuicio considerable para el monofilamento que resulta empeorado por lo que atañe al color y a las características mecánicas. lo mismo que para el haz de filamentos que debe ser tratado en máquinas textiles de transformación de "tow" a "top" (como, por ejemplo, Seydel, Turbo-Stapler, Converter, etc.).

25. Además, este tratamiento, si se realiza en discontinuo, en autoclave, implica un aumento de los costes de producción, mientras que si se realiza en continuo hay que emplear instalaciones complicadas y recurrir a sistemas y a mecanismos de estanqueidad delicados.

30. La peticionaria ha descubierto ahora que si los fila-

388684



- mentos de polímeros de acrilonitrilo que salen de la zona de coagulación y que contienen a lo menos 10% en peso de disolvente se estiran con una relación de estiramiento de 3,5 a lo menos y si experimentan a continuación una retracción comprendida entre 25 y 45%, mientras conservan constantemente un contenido de disolvente superior al 10% en peso, presentarán, después de lavado y secado, una tenacidad al nudo y un alargamiento a la ruptura satisfactorios para las aplicaciones textiles, escasa fragilidad, buenas características de color y de penetración del colorante y, además, resultarán dimensionalmente estables a temperatura alta.
- 5.
- 10.

- Por otra parte, se ha comprobado experimentalmente que cuanto más alto es el contenido de disolvente en la fibra durante el estiramiento y la retracción, tanto más mejoran las características finales de la fibra y el estiramiento máximo realizable para obtener fibras que asocien alta tenacidad con excelente penetración del colorante.
- 15.

- Como acaba de afirmarse, la característica principal del procedimiento objeto de este invento es que los filamentos durante el estiramiento y la retracción térmica, no tengan nunca un contenido de disolvente inferior al 10%. Estas condiciones particulares se obtienen prácticamente no sometiendo las fibras al lavado a la salida de la zona de coagulación ni antes ni después del estiramiento y efectuando el estiramiento y la retracción en un medio y con tales condiciones que el contenido de disolvente en la fibra sea superior al 10%. Respecto al medio para efectuar el estiramiento y la retracción, puede emplearse ventajosamente una solución acuosa de un disolvente del polímero que haya de hilarse.
- 20.
- 25.

30. Las condiciones de este baño, lo mismo que la tempera-

388684



5. tura, la concentración del disolvente, las dimensiones, el tiempo de permanencia de los filamentos en el baño, etc., deben regularse de manera que se impida, de una parte, el desconsenso del contenido de disolvente en la fibra a menos de 10% y, de otra parte, la disolución parcial de la fibra.

10. Se ha comprobado experimentalmente que en el caso de emplearse como disolvente del polímero una amida (como por ejemplo, la N,N-dimetilacetamida o la N,N-dimetilformamida) los objetivos de este invento se logran empleando: como baño de estiramiento, una solución acuosa que contenga de 10 a 50% en peso de la amida, mantenida a temperatura comprendida entre 80°C y 100°C, y como baño de retracción, una solución que contenga de 10% a 50% en peso de la amida, mantenida a temperatura comprendida entre 90° y 103°C.

15. La rapidez de paso de los filamentos por el baño de retracción y la duración de este baño deben ser tales que los filamentos permanezcan sumergidos en el baño por un período superior a 8 segundos, pero no tan prolongado que altere las características de las fibras. Generalmente, los tiempos comprendidos entre 10 y 30 segundos dan los mejores resultados.

20. En la tabla I que sigue se exponen las características de las fibras en función de la composición y la temperatura del baño de estiramiento y de retracción y del tiempo de permanencia de las fibras en este baño de retracción.

25. Los filamentos se obtienen por extrusión de una solución al 26%, en N,N-dimetilacetamida, de un copolímero de acrilonitrilo (92%) y acrilato de metilo (8%), con un peso molecular de 33.000, en un baño de coagulación que se compone de agua (55% en peso) y N,N-dimetilacetamida (45% en peso).

30. Las propiedades de las fibras se determinaron después de lavado con agua hirviente y secado a 150°C durante un minuto.

388684



TABLA 1

Baño de estiramiento		Relación de estiramiento	Baño de retracción		Retracción en %	Características de las fibras								
Dimetilacetamida	Temperatura °C		Dimetilacetamida	Temperatura °C		Tiempo de permanencia	Tenacidad en g/den	Alargamiento en %	Tenacidad en g/den	Color original	Tingibilidad (2)			
									LOD	IP	B			
3	95	5,50	20	100	18"	36	3,01	2,35	28	1,75	512	99,4	83,1	escasa
10	95	5,50	20	100	18"	35	2,95	2,75	28	1,85	513	99,5	83,6	excelente
20	95	5,50	20	101	18"	35	2,87	2,95	26,9	2,01	515	99,6	83,4	id.
45	95	5,50	20	102	18"	34	2,87	2,74	28,5	2,16	530	99,6	84	id.
20	95	5,50	20	100	18"	35	2,93	2,4	28	1,75	525	99,4	83,2	escasa
20	95	5,50	45	100	18"	37	3,04	2,65	27,5	1,85	510	99,5	83,7	excelente
20	95	5,50	3	102	18"	38	3,07	2,9	27	1,95	523	99,4	83,5	id.
20	95	2,50	10	101	18"	27	2,09	1,6	26	1,4	529	99,2	83,6	id.
30	95	4,50	30	102	5"	20	2,91	2,38	18,7	1,12	535	99,3	82,5	escasa
30	90	7,50	20	102	24"	41	3,07	3,24	27,4	2,04	527	99,5	84,2	excelente

388684



5. (1) El color original se expresa como longitud de onda dominante (LOD), índices de pureza (IP) y de brillo (B), determinados por medio de un espectrofotómetro "Integratore General Electric", según el sistema C.I.E. de representación y medición del color.

10. (2) La tingibilidad de las fibras se evalúa comprobando en el microscopio, sobre una sección transversal de la fibra teñida durante 2 horas a 100°C con una solución que contiene alrededor de 7 g/litro del colorante comercial C.I. Basic Blue 22 (16% aproximadamente de pureza), la uniformidad de penetración del colorante en la propia fibra.

15. Se dice que una fibra tiene tingibilidad escasa cuando no se tiñe más que en la superficie externa, mientras la parte central se mantiene incolora. En cambio, cuando el colorante penetra al interior de la fibra y lo colorea completa y uniformemente, se dice que la tingibilidad es excelente.

20. Como ya se ha explicado, la característica fundamental del procedimiento objeto de este invento es que los filamentos, tanto durante el estiramiento como durante la retracción, tengan constantemente un contenido de disolvente no inferior al 10%. Como es natural, el contenido de disolvente en los filamentos puede variar durante el estiramiento lo mismo que durante la retracción; pero en todo caso no debe descender nunca a menos del 10%.

25. En la tabla II que sigue se exponen las características de la fibra en función de su contenido de disolvente, antes del estiramiento, durante él y antes de la retracción y durante ella.

30. Como es lógico, el contenido de disolvente antes del

388684



estiramiento o la retracción se regula por medio de un lavado con agua caliente.

Los filamentos se obtienen por hilatura en húmedo de una solución al 26%, en dimetilacetamida, de un copolímero de acrilonitrilo que contiene 8% de acrilato de metilo. El baño de coagulación se compone de agua y dimetilacetamida en la proporción de 55/45.

El índice de relación de estiramiento es de 5,5 y el estiramiento se realiza a 95°C, mientras que la retracción se realiza a 100°C. Las propiedades se determinan sobre las fibras secadas.

TABLA II

Contenido porcentual de disolvente en la fibra			Retracción, en %	Características de las fibras			
Antes del estiramiento	Durante el estiramiento	Antes de la retracción		Tenacidad, en g/den	Alargamiento en %	Tenacidad al nudo, en g/den	Tingibilidad
45	3	1	36	2,2	27,2	1,66	escasa
45	10	2	37	2,25	27,5	1,65	escasa
45	10	10	33	2,61	26,9	1,82	excelente
45	20	3	35	2,4	28	1,75	escasa
45	20	20	34	2,95	26,9	2,01	excelente
45	45	5	38	2,5	27	1,6	escasa
45	45	45	34	2,74	28,5	2,16	excelente

388684



Este invento puede aplicarse a todos los métodos conocidos para formar filamentos y fibras a partir de polímeros de acrilonitrilo, como, por ejemplo, la hilatura en seco y la hilatura en húmedo.

5. Según se sabe, en el procedimiento de hilatura en húmedo la solución de hilatura se extruye por una hilera que está sumergida en el baño de coagulación. Este baño de coagulación se compone generalmente de una solución del disolvente con un no disolvente del polímero, que es sin embargo miscible con el disolvente de la solución de hilatura.
- 10.

Por lo general, si se emplea como disolvente del polímero una amida, el no disolvente es el agua.

15. En el procedimiento de hilatura en seco, por el contrario, la solución de hilatura se extruye por una hilera que está sumergida en una columna de evaporación por la que se hace circular en contracorriente un gas inerte calentado a temperatura alta.

20. Los filamentos que salen del baño de coagulación, en el caso de la hilatura en húmedo, o que salen de la columna de evaporación, en el caso de la hilatura en seco, tienen por lo general un contenido de disolvente comprendido entre 10 y 80%, según las condiciones y las concentraciones que se emplean para preparar la solución de hilatura y el baño de coagulación o según la temperatura del gas en la columna de evaporación.

25. De acuerdo con una modalidad preferida de este invento los filamentos coagulados obtenidos por hilatura en húmedo o en seco de una solución de poliacrilonitrilo en dimetilacetamida o dimetilformamida se estiran sin someterlos a lavado, en 3,5 veces a lo menos su longitud inicial y preferentemente en 4 a 6 veces, mientras están sumergidos en un baño consti-
- 30.



tuido por una solución acuosa al 40-45% en peso del disolvente empleado para la preparación de la solución de hilatura.

5. La temperatura con que se realiza el estiramiento es inferior a 100°C, que constituye la temperatura mínima con que se logra la relación de estiramiento deseada sin causar la rotura de los filamentos.

10. Los filamentos estirados que así se obtienen se sumergen sin lavarlos, por 15 a 20 segundos aproximadamente en un segundo baño compuesto por una solución acuosa al 40-45% en peso de disolvente y mantenido a temperatura de unos 100°C mientras la tensión de ellos es muy baja o sea mientras se hallan en estado de distensión.

En estas condiciones, los filamentos experimentan una retracción superior al 30%.

15. Los filamentos orientados y distendidos se lavan a continuación con agua caliente y se secan, a temperatura comprendida entre 140 y 160°C, por los procedimientos ya conocidos.

20. Los polímeros de acrilonitrilo empleados en este invento son: los homopolímeros, los copolímeros, que comprenden los polímeros binarios y terciarios con un contenido de 80% en peso, a lo menos, de acrilonitrilo en la molécula polimérica y las mezclas que se componen de poli(acrilonitrilo) o sus copolímeros o 2 a 50% de otro polímero a condición de que estas mezclas presenten un contenido de acrilonitrilo polimerizado de 80% en peso a lo menos.

25. Por ejemplo, el polímero puede ser un copolímero que contenga de 80% a 99,5% de acrilonitrilo y de 0,5 a 20% de otro monómero etilénicamente insaturado que pueda polimerizarse con el acrilonitrilo.

30. He aquí una lista de monómeros etilénicamente insatu-

388684



- rados copolimorizables con el acrilonitrilo: etileno, estireno, mono- o di-metil-, etil-, cloro-, amino- y nitro-estireno; acrilatos de alquilo, arilo y cicloalquilo; metacrilato de alquilo, arilo y cicloalquilo; acrilamidas y los derivados alquílicos respectivos; cetonas insaturadas, como la metil-
5. -vinil-cetona; carboxilatos de vinilo, como el acetato de vinilo, el cloroacetato de vinilo el butirato de vinilo, el estearato de vinilo, etc.; ácidos insaturados como el ácido itacónico, el ácido cinámico, los ácidos sulfónicos con un
10. enlace etilónicamente insaturado y las sales respectivas; aminas heterocíclicas terciarias vinil-substituidas, como la piridina de vinilo y la 5-metil-2-vinil-piridina; y asimismo el ácido p-metilacrilamido-benconsulfónico y similares.

15. El procedimiento objeto de este invento permite obtener filamentos y fibras de polímeros de acrilonitrilo que tienen alta tenacidad al nudo, escasa fragilidad y tingibilidad excelente y uniforme al mismo tiempo que mantienen intactas las otras propiedades deseables, como alta resistencia a los disolventes orgánicos y a los detergentes.

20. Por otra parte, estos filamentos o fibras presentan estructura más compacta y superficie más regular y por lo tanto cualidades excelentes de tacto, que se mantienen invariables aún después de varios lavados.

25. Otra característica muy importante de las fibras o los filamentos obtenidos por el procedimiento de este invento es que los filamentos hinchantes obtenidos a partir de estas fibras por los métodos conocidos presentan una voluminosidad más regular y uniforme en la que los "locust wings" de la fibra que no puede ser retraída están prácticamente ausentes.

30. El procedimiento de este invento no exige el empleo de

388684



maquinarias complicadas o costosas; por el contrario, para su explotación práctica pueden emplearse las instalaciones normales de hilatura. Además, este procedimiento está particularmente indicado para utilizarlo con facilidad en escala industrial.

5.

Los ejemplos que siguen se dan a título ilustrativo de este invento y para permitir su explotación.

En los ejemplos, todas las partes y los porcentajes están expresados en peso salvo indicación contraria.

10. EJEMPLO I

Se disuelven en 300 kg de dimetilacetamida 100 kg de un copolímero de acrilonitrilo que contiene 7,2% de acetato de vinilo y presenta un peso molecular de 33.000. La solución así obtenida, después de filtrada y desaireada, se extruye a la velocidad de 20 kg/hora, por dos hileras que tienen cada una 20.000 agujeros de 0,076 mm de diámetro, en un baño de coagulación constituido por 55% de agua y 45% de dimetilacetamida y que se mantiene a la temperatura de 45°C.

15.

Los filamentos que salen del baño de coagulación a la velocidad de 7,5 m/minuto se sumergen en un segundo baño, de 1,5 m de longitud, constituido en el 40% por dimetilacetamida y en el 60% por agua y mantenido a la temperatura de 90°C. A continuación se los hace pasar por una serie de rodillos que giran con una velocidad periférica de 39,6 m/minuto, y experimentan así un estiramiento de 5,5 veces.

20.

25.

Los filamentos estirados, en estado distendido, o sea libres de contraerse, se sumergen luego en continuo en otro baño, de 7,5 m de longitud, constituido por 40% de dimetilacetamida y 60% de agua y mantenido a la temperatura de 100°C.

30.

Los filamentos permanecen en este baño por 16 segundos y se

388684



contraen en el 36%.

Los filamentos retraídos se lavan a continuación con agua caliente y se introducen en un baño acuoso de acabado que contiene 0,7% de una sustancia no iónica de poder lubricante

5.

(como, por ejemplo, la G 1556 de la Atlas) y 0,3% de una sustancia no iónica de poder antiestático (como el Girrasol GM de la Imperial Chemical Industry). Luego se secan los filamentos, con encogimiento impedido, a 130°C, haciéndolos pasar por rodillos caldoados con vapor, y a continuación se rizan. Los filamentos resultantes presentan las características siguientes:

10.

Título: 2,9 deniers

Tenacidad: 2,78 g/deniers

Alargamiento en la rotura 29,2%

15.

Tenacidad al nudo 2,01 g/deniers

Tintura: homogénea en toda la sección de los filamentos

(LOD 525 m *M*

Color original (IP 99,5%

(B 83,4%

20.

EJEMPLO 2

Se repite el Ejemplo 1, pero cambiando la composición del baño en que se efectúa el estiramiento y la relación de estiramiento, lo mismo que la composición del baño en que se realiza la retracción.

25.

En la tabla III que sigue se exponen las características de la fibra en función de la composición del baño de estiramiento y de retracción y de la relación de estiramiento.

30.

388684



TABLA III

Contenido porcentual de dimetilacetamida en el baño de estiramiento	Relación de estiramiento	Contenido de dimetilacetamida en el baño de retracción	Características de las fibras			
			Tenacidad, en g/den	Alargamiento en %	Tenacidad al nudo, en g/den	Tintura
10	3,5	10	1,82	33	1,76	excelente
20	4,5	20	2,15	29,5	1,80	excelente
30	4,5	30	1,98	28,9	1,52	excelente
40	5,5	40	2,78	29,2	2,01	excelente
45	6	45	2,69	34,9	2,03	excelente

EJEMPLO 3

15. Repitiendo la modalidad de operación del Ejemplo 1 se hila un copolímero de acrilonitrilo que tiene un contenido de 8% de acrilato de metilo y un peso molecular de 34.000.

Los filamentos así obtenidos presentan las características siguientes:

20. Título: 2,87 deniers
 Tenacidad: 2,74 g/deniers
 Alargamiento en la rotura: 28,5%
 Tenacidad al nudo: 2,16 g/deniers
 Tintura: homogénea en toda la sección de los filamentos
 (LOD 530 m
 25. Color original (IP 99,6%
 (B 84 %

EJEMPLO 4

30. Se disuelven en 116 kg de dimetilformamida 50 kg de un copolímero de acrilonitrilo que contiene 8% de acrilato de metilo y que presenta un peso molecular de 34.000. La solu-

388684



ción así obtenida, después de filtrada y desaireada, se extruye por una hilera de 300 agujeros de 0,25 mm de diámetro cada uno situada en la parte superior de una columna por la que se hace pasar aire a 200°C en corriente del mismo sentido que los filamentos.

5.

A la salida de la columna, se recoge en bobina a la velocidad de 300 m/minuto, el haz de los filamentos.

Los filamentos contienen alrededor de 25% de disolvente residual.

10.

Se cargan en una filata 200 bobinas así obtenidas y, después de acoplarlas, se las desenrolla por medio de una serie de rodillos que giran a la velocidad periférica de 7,5 m/minuto. Luego se sumergen los filamentos en un baño de 1,5 m de longitud, constituido por 10% de dimetilformamida y 90% de agua y mantenida a la temperatura de 100°C. A continuación se los hace pasar por otra serie de rodillos con la velocidad periférica de 31,5 m/minuto, con lo cual los filamentos se estiran en 4,2 veces.

15.

Los filamentos estirados que salen del baño de estiramiento se sumergen, en estado distendido y en continuo, en otro baño, de 6 m de longitud, compuesto por 10% de dimetilformamida y 90% de agua que se mantiene a la temperatura de 100°C.

20.

Los filamentos permanecen en este baño por 15 segundos y se contraen en el 30%.

25.

Los filamentos contraídos se lavan luego con agua caliente y se hacen pasar por un baño acuoso de acabado que contiene 0,6% de una substancia no iónica dotada de poder lubricante (como, por ejemplo, G 1556 de la Atlas) y 0,2% de una substancia no iónica dotada de poder antiestático (como, por ejemplo, el producto antiestático H 53/2, de la Montecatini

30.

388684



Edison).

A continuación se socan los filamentos a 150°C, con retracción impedida, haciéndolos pasar por rodillos caldeados con vapor, y se rizan luego a 80-90°C.

5. Los filamentos presentan las características siguientes:
- | | |
|----------------------------|------------|
| Título: | 3,1 don |
| Tenacidad: | 3,07 g/don |
| Alargamiento en la rotura: | 36% |
10. Tenacidad al nudo: 2,5 g/don
- Tintura: homogénea en toda la sección del filamento
- | | |
|---------------------|-------|
| (LOD | 545 m |
| Color original (IP | 98,9% |
| (B | 83,4% |

15. EJEMPLO 5

Repetiendo el Ejemplo 4, se hila un copolímero de acrilonitrilo con un contenido de 7% de acetato de vinilo y un peso molecular de 32.000. El disolvente de hilatura empleado es la dimetilacetamida y el baño en que se realiza el estiramiento y el baño en que se realiza la retracción están compuestos por 10% de dimetilacetamida y 90% de agua. La temperatura de ambos baños es de 100°C. La relación de estiramiento es de 5. Los filamentos en el baño de retracción se contraen en el 32%.

25. Los filamentos presentan las características siguientes:
- | | |
|----------------------------|-------------|
| Título: | 3 doniers |
| Tenacidad: | 3,8 doniers |
| Alargamiento en la rotura: | 30% |
30. Tenacidad al nudo: 2,6 g/don

388684



Tintura: homogénea en toda la sección

	(LOD	565 m
Color original	(IP	98,4%
	(B	81,5%

5.

= . =

N O T A

10. Descrito el objeto del presente invento, se declaran como no divulgadas ni practicadas en España, las siguientes reivindicaciones:

15. 1.- Procedimiento para producir fibras hilando en seco o en húmedo soluciones de polímeros de acrilonitrilo que contienen a lo menos 80% en peso de acrilonitrilo, las cuales
 20. fibras presentan propiedades fisicoquímicas y textiles mejoradas, tingibilidad excelente y uniforme y escasa fragilidad, caracterizado en que los filamentos que salen de la zona de coagulación y que contienen a lo menos 10% en peso de disolvente se estiran con una relación de estiramiento de 3,50 a
 25. lo menos, se hacen encoger a continuación en un valor comprendido entre 25 y 45%, mientras tienen constantemente un contenido de disolvente superior al 10%, y luego se lavan y se secan.

25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de disolvente para preparar la solución que debe hilarse, dimetilacetamida o dimetilformamida y efectuarse el estiramiento mientras los filamentos están sumergidos en una solución acuosa mantenida a temperatura comprendida entre 80 y 100°C y que contiene de 10 a 50% en
 30. peso de dimetilacetamida o dimetilformamida, según el disol-

ME

388684



vonto que se empleo.

- 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que la concentración de la solución acuosa está comprendida entre 40 y 45% en peso.
5. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 ó 3, caracterizado en que el encogimiento se efectúa mientras los filamentos están sumergidos en una solución acuosa mantenida a temperatura comprendida entre 90 y 103°C y que contiene de 10 a 50% en peso de dimetilacetamida o dimetilformamida según el disolvente que se emplee.
10. 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado en que la concentración de la solución acuosa está comprendida entre 40 y 45% en peso y la temperatura es de 100°C aproximadamente.
15. 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 ó 5, caracterizado en que los filamentos permanecen sumergidos en el baño de encogimiento por un período superior a 8 segundos.
20. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado en que dicho período está comprendido entre 10 y 30 segundos.
25. 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que los filamentos se estiran en 4 a 6 veces su longitud inicial.
30. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que los filamentos se lavan con agua caliente y se secan a temperatura comprendida entre 140 y 160°C.
30. 10.- Procedimiento para producir fibras hilando en seco o en húmedo soluciones de polímeros de acrilonitrilo.

ME

388684



Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de dieciocho hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 27 de Febrero 1971

p. a.

5.


JAIME ISLER
P. a.

firmado: JOSÉ RODRIGUEZ

me

mt.

388685

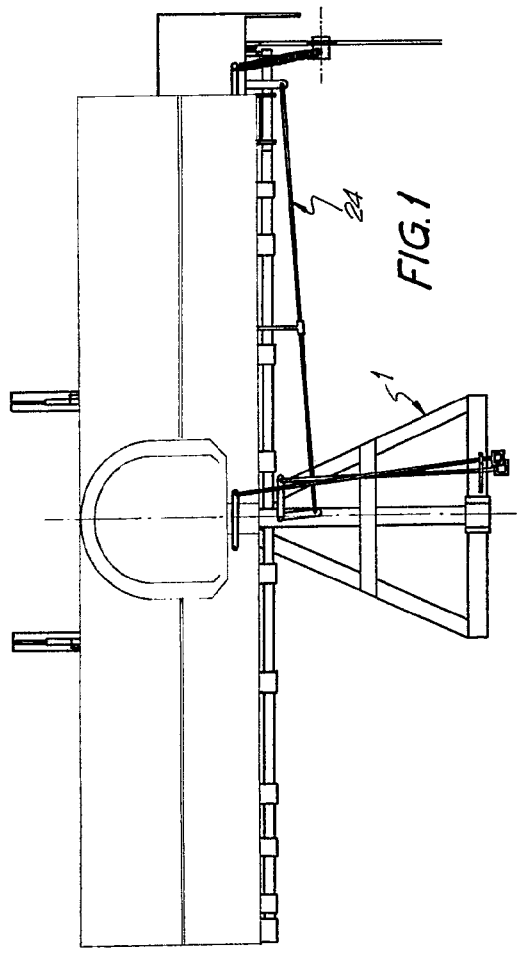


FIG. 1

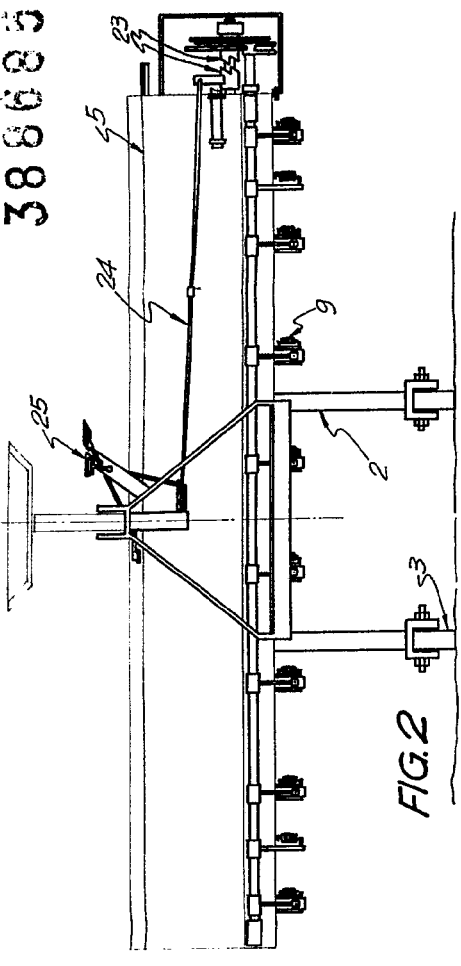


FIG. 2

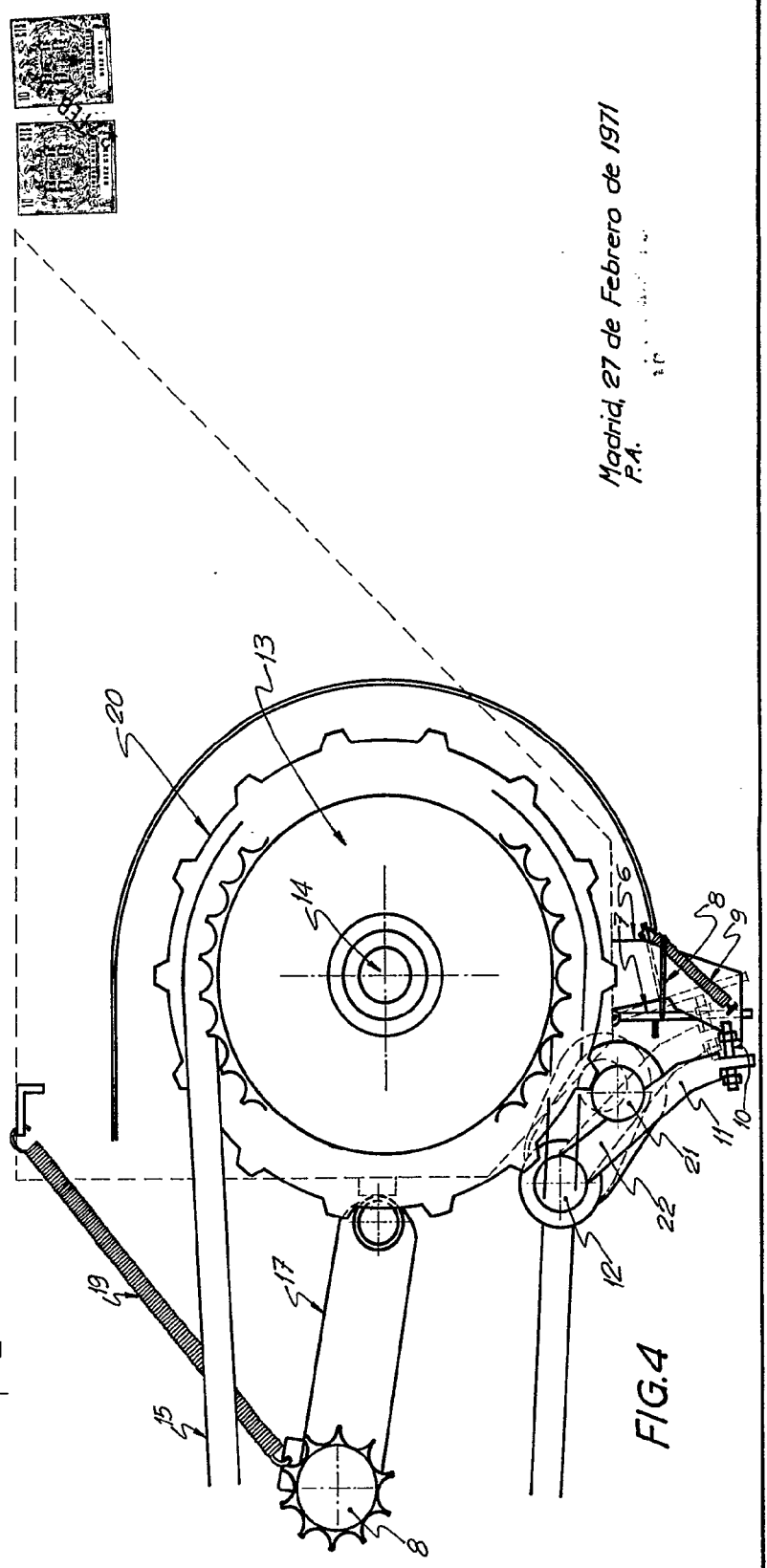
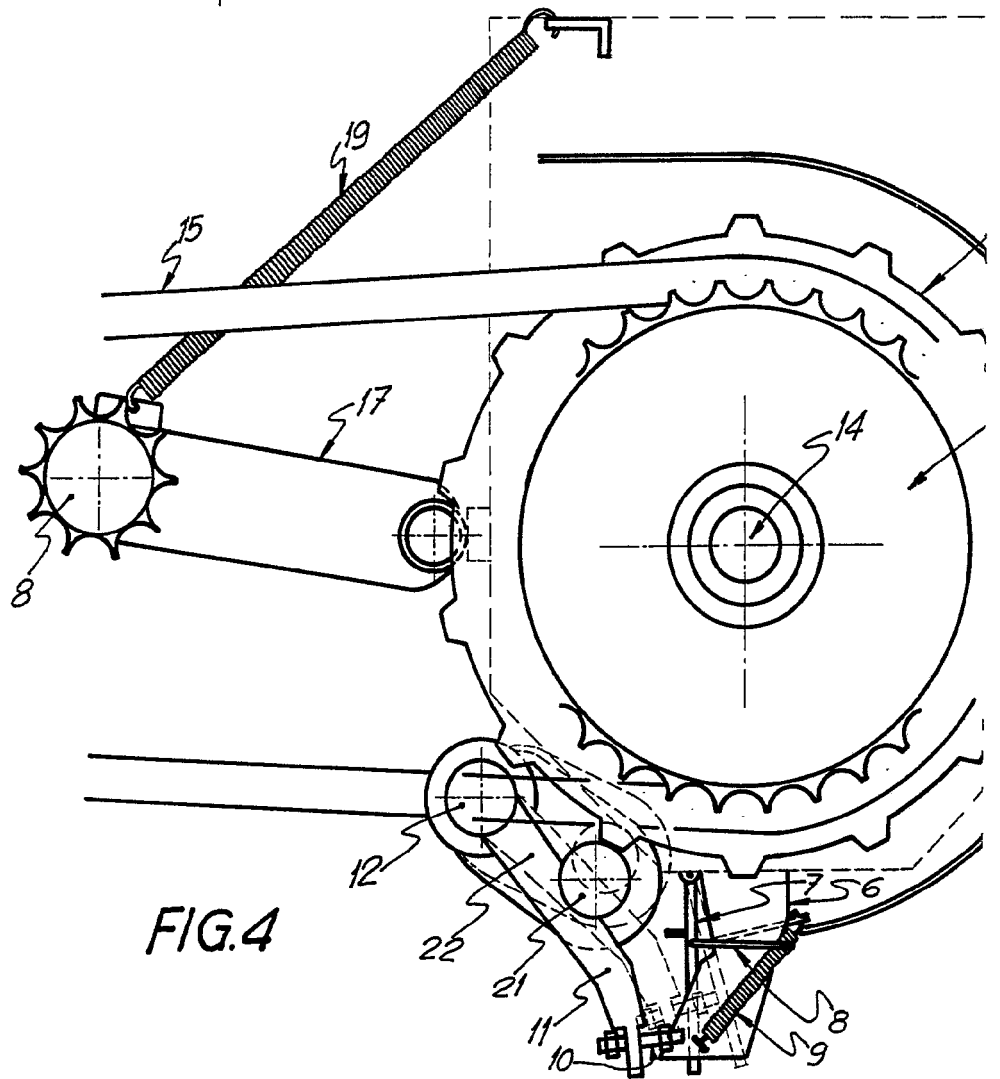
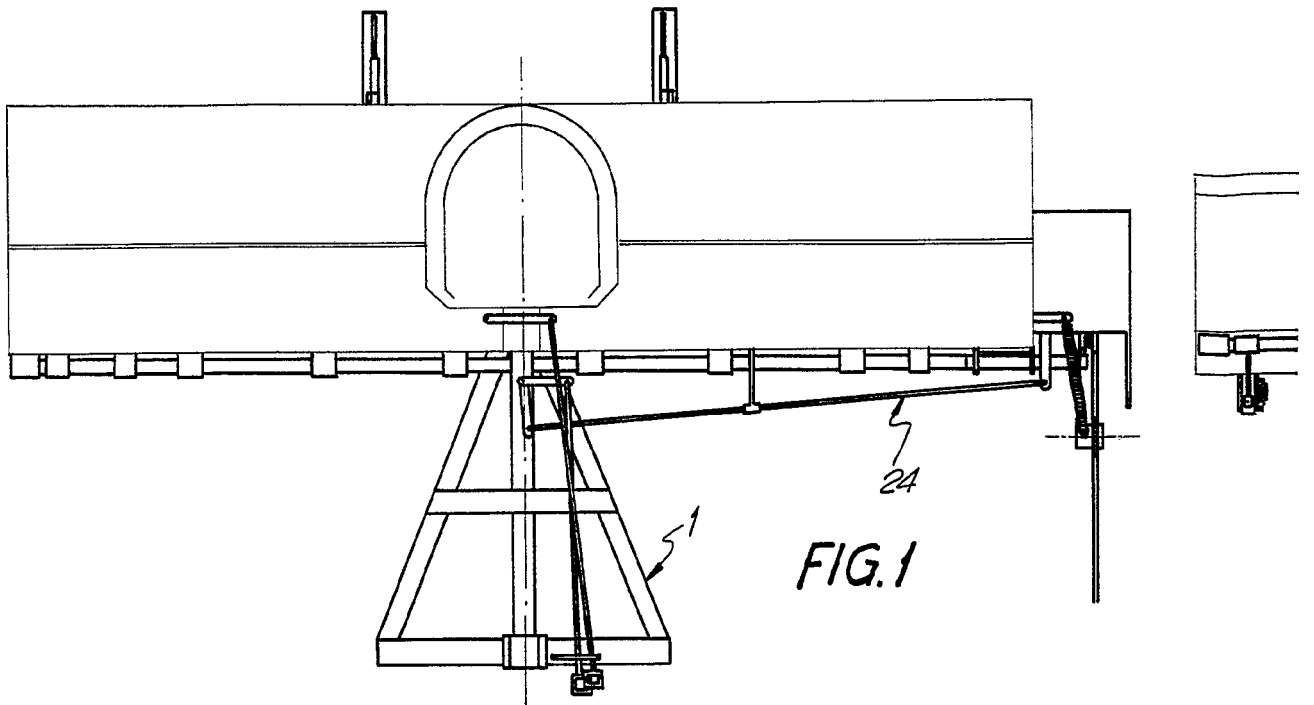


FIG. 4

Madrid, 27 de Febrero de 1971
P.A.



ESCALA VARIABLE

388685

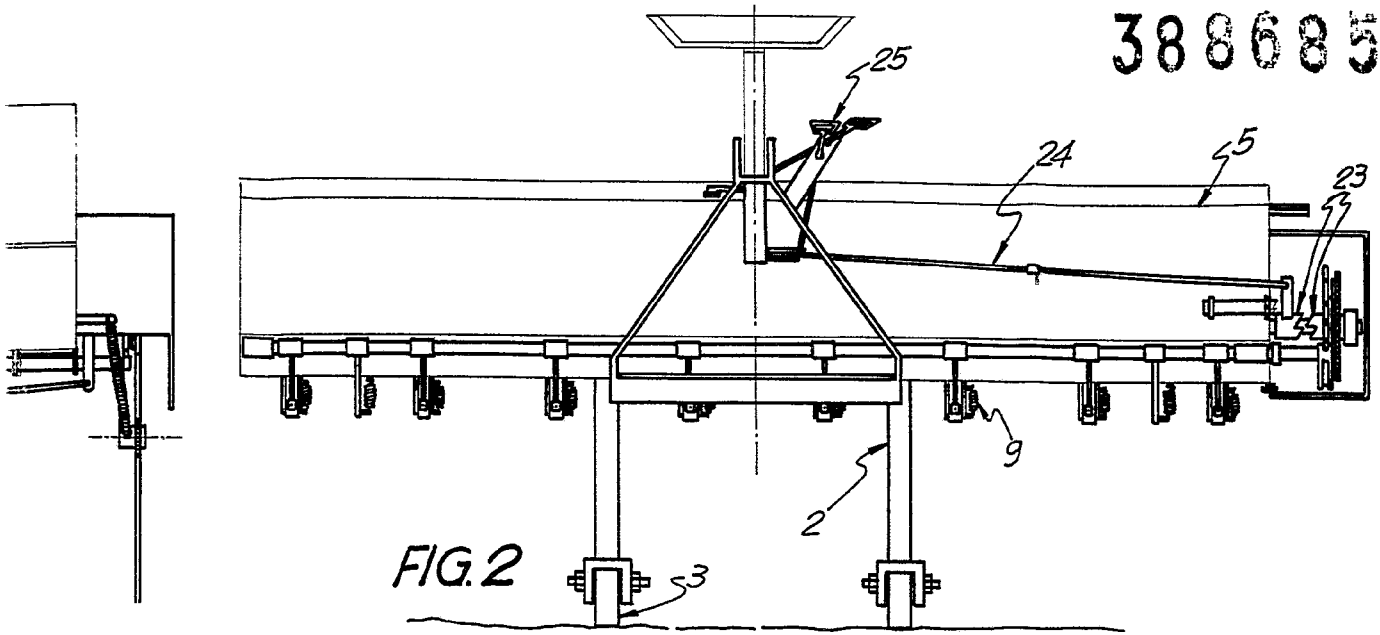
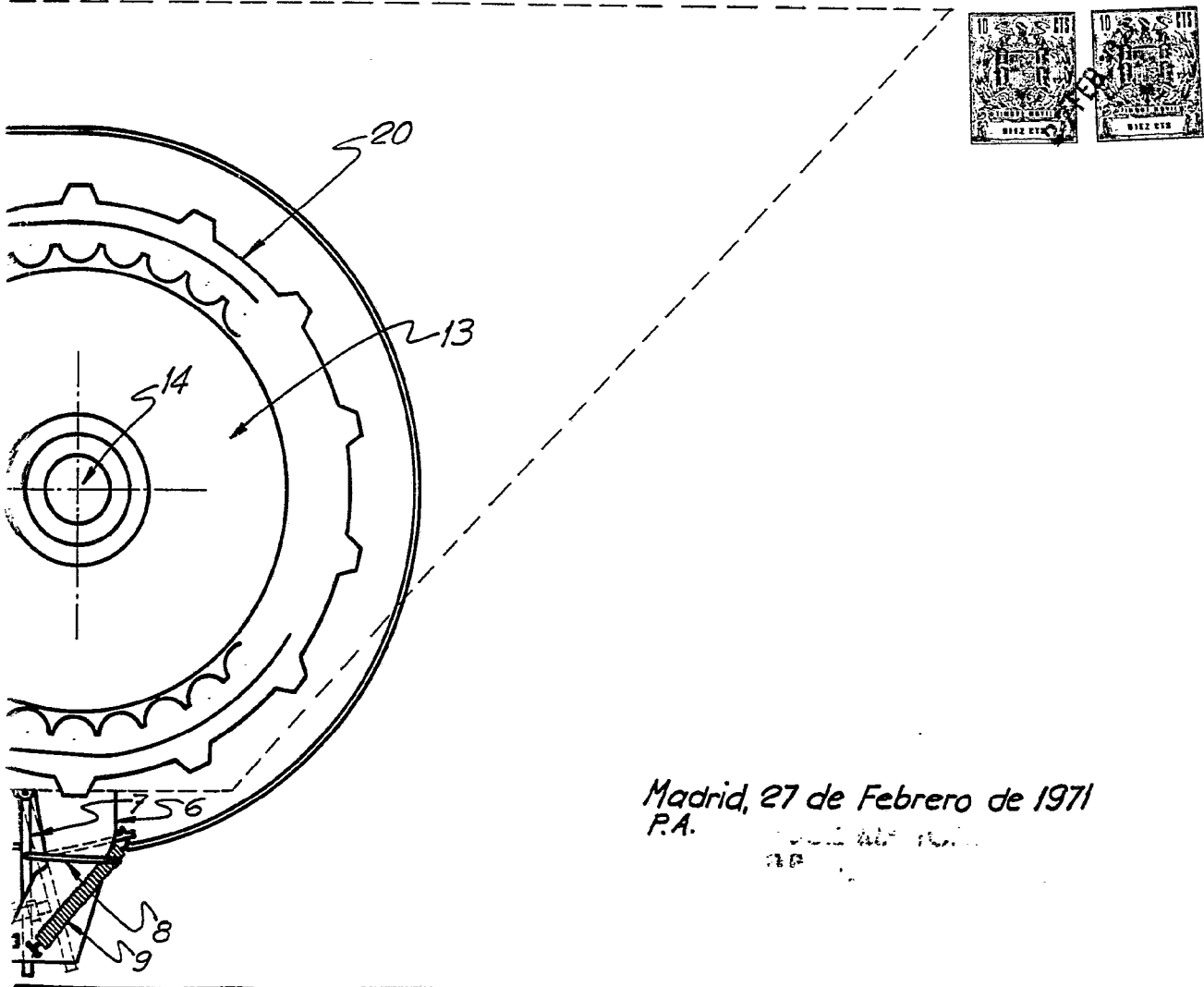


FIG. 2



Madrid, 27 de Febrero de 1971
P.A.

388685

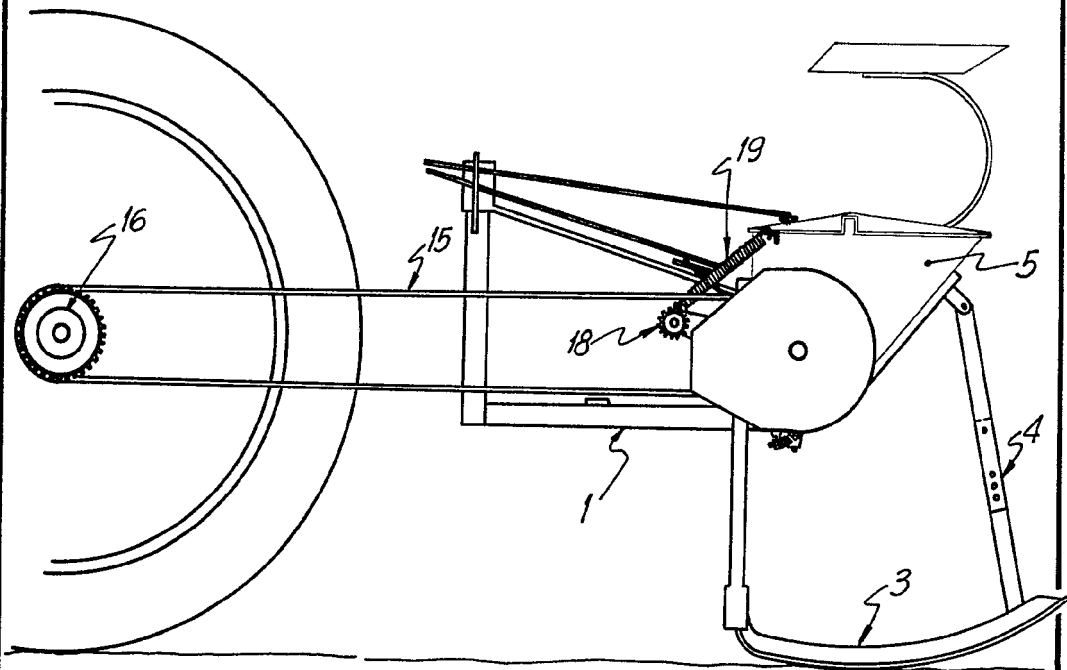


FIG.3

Madrid, 27 de Febrero de 1971
P.A.

ESCALA VARIABLE