

409949

F.C. 21-2-75

Int. Cl.<sup>2</sup>: D04F

24



409949

## P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT vormals Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt/Main (Republica Federal Alemana) por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE HILOS Y FIBRAS DE MODACRILLO QUE, EN CONTACTO CON AGUA MUY CALIENTE, QUEDAN BRILLANTES Y TRANSPARENTES"

Memoria Descriptiva

La presente invención se refiere al procedimiento para la obtención de hilos y fibras de modacrilo que, en contacto con agua de más de 80° C., quedan brillantes y transparentes, caracterizado por formarse éstos a partir de copolimeros de elevado peso molecular insolubles en acetona y se obtienen por copolimerización de acrilonitrilo con un 20-45% en peso de cloruro de vinilideno y eventualmente con hasta un 1,5% en peso de ácidos sulfónicos orgánicos sin saturar, y

409949

- 2 -



10 eventualmente hasta un 10% en peso de otros comonomeros  
corrientes, y valores K de Fikentscher de más del 95 apro-  
ximadamente. Correspondientes hilos y fibras de modacrilo  
pueden obtenerse mediante el empleo del procedimiento de  
hilado por vía húmeda, empleando tres o más baños de pre-  
cipitación de un contenido cada vez menor de disolvente de  
15 polímero, estirándose los cables de hilado obtenidos en  
cuando menos uno de estos baños hasta un múltiplo de su  
longitud y efectuándose cuando menos otro estiramiento de  
los cables ya prácticamente libres de disolventes.

20 Por hilos y fibras de modacrilo se entienden, se-  
gún las normas de denominación de la Federal Trade Comisión  
de los Estados Unidos, los hilos y fibras cuya substancia  
formadora de fibras está constituida por un polímero que con-  
tiene menos del 85% en peso, pero más del 35% en peso de acri-  
lonitrilo.

25 Según procedimientos conocidos, partiendo de copo-  
limeros de acrilonitrilo con cloruro de vinilideno en la re-  
lación ponderal mencionada, se obtienen hilos y fibras de  
modacrilo que, aun cuando están exentos de cavidades visi-  
bles en el microscopio, tienen sin embargo el inconveniente  
de que, puestos en agua muy caliente, y especialmente en  
30 agua hirviendo, se ponen opacos. Por "ponerse opaco" se en-  
tiende aquí el fenómeno de la pérdida de brillo debida a  
una dispersión luminosa difusa. Esta es debida a la forma-



409949

35 ción de cavidades provocada por el contacto con agua muy  
caliente. Estas cavidades tienen diámetros que se encuen-  
tran en proximidad del campo de longitud de ondas de la  
luz visible. Los hilos y fibras de estos polímeros produci-  
dos según la invención son estables a la cocción y sin ca-  
vidades. "Estables a la cocción" se llaman aquellos hilos y  
40 fibras que, puestos en contacto con agua muy caliente, y  
particularmente con agua hirviendo, quedan transparentes y  
brillantes.

Es sabido que los copolímeros de acrilonitrilo-  
cloruro de vinilideno, obtenidos por ejemplo de soluciones  
45 en dimetilformamida, pueden ser hilados por un procedimien-  
to de hilado por vía húmeda. Los hilos y fibras de modacri-  
lo así obtenidos poseen, en comparación con un correspondien-  
te material de poliacrilonitrilo, propiedades de incombus-  
tibilidad, pero, puestos en contacto con agua de más de 80º  
50 C. aproximadamente, pierden su brillo y se ponen opacos, per-  
diendo su transparencia. Calentándolos en aire seco de más  
de 100º C. o tratándolos con soluciones salinas concentradas,  
puede eliminarse dicha turbiedad. En caso de un renovado con-  
tacto con agua muy caliente, esta turbiedad vuelve a presen-  
55 tarse en la misma medida. Los hilos y fibras no estables a  
la cocción requieren, por tanto, particulares medidas precau-  
cionales, especialmente para el teñido en baños acuosos a  
elevada temperatura (véase R.K. Kennedy, "Man-Made Fibers",



409949

tomo 3, Editorial Interscience Publishers (1968), pág. 227).

60

A consecuencia de la falta de estabilidad a la cocción, se obtienen teñidos sin brillo y, para una misma intensidad de teñido, se necesita más colorante que en el caso de hilos y fibras estables a la cocción. Además, es menor la solidez a la luz del teñido de materiales turbios.

65

Por consiguiente, es necesario restablecer, mediante un adecuado tratamiento ulterior, el brillo y la transparencia de los hilos o fibras. Esto requiere una operación adicional, existiendo el peligro de desigualdades, ya que la reversibilidad de la turbiedad no es uniforme. En caso de un ulterior contacto con agua muy caliente, existe, en estos materiales, el peligro de un nuevo enturbiamiento y cambio de la intensidad del teñido.

70

75

Según la Patente británica nº 1.102.576, es sabido que los hilos y fibras estables a la cocción de copolímeros solubles en acetona del acrilonitrilo con cloruro de vinilideno pueden ser obtenidos mediante hilado por vía húmeda de soluciones en acetona. Los copolímeros con menos del 45% en peso de cloruro de vinilideno y los hilos y fibras obtenidos con ellos son insolubles en acetona. Según

80

los procedimientos descritos en la Patente mencionada, se obtienen fibras e hilos que contienen muchas y grandes cavidades y que, por tanto, por esta misma razón, no pueden encontrar aplicación en una serie de campos de empleo textiles.



409949

85 La estabilidad a la cocción de estos materiales textiles puede ser conseguida sólo mediante un almacenamiento - de varios días en la mayoría de los casos - de los hilos hilados en agua y un sucesivo estiramiento.

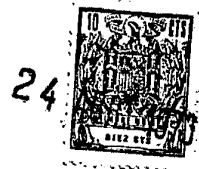
90 Ahora bien, según la presente invención, pueden obtenerse hilos y fibras estables a la cocción de copolímeros de acrilonitrilo-cloruro de vinilideno insolubles en acetona, con un 20 - 45% en peso de cloruro de vinilideno y hasta un 11,5% en peso de otros compuestos copolimerizables disolviendo copolímeros con valores K de Fikentscher (Para su definición, véase Cellulosechemie 13, 58 (1932))

95 de más de 95 aproximadamente en disolventes corrientes para polímeros de acrilonitrilo, como por ejemplo dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido o carbonato de etileno e hilando las soluciones de polímero por un procedimiento especial de hilado por vía húmeda. Dicho procedimiento es

100 tá caracterizado por el hecho de emplearse varios baños de precipitación, tres por lo menos, de un contenido cada vez menor de disolvente de polímero, estirando los hilos hasta un múltiplo de su longitud en cuando menos uno de dichos baños y sometiendo los hilos ya prácticamente sin disolvente

105 a cuando menos un ulterior estiramiento.

Se comprobaron condiciones óptimas de procedimiento en la elaboración de copolímeros que tenían un valor K de 100 - 120 aproximadamente. Si, por el contrario, se em-



409949

110 plean copolímeros con valores K inferiores a 95 aproximadamente, se observa, al bajar el valor K, una inestabilidad a la cocción cada vez más evidente de los productos.

115 Como materias primas para los hilos y fibras estables a la cocción reivindicados, son adecuados los copolímeros de acrilonitrilo insolubles en acetona con un 20-45% en peso de cloruro de vinilideno y eventualmente, para mejorar la posibilidad de teñido, con hasta un 1,5% en peso de ácidos sulfónicos orgánicos sin saturar, como ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido estiroilsulfónico y sus sales, y eventualmente con hasta un

120 10% en peso de uno o varios otros monómeros copolimerizables, como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido alfa-cloracrílico, éster de ácido acrílico, como metilacrilato, etilacrilato, butilacrilato, metoximetilacrilato, betacloretilacrilato, y los correspondientes ésteres del ácido

125 metacrílico y ácido alfa-cloracrílico, nitrilo de ácido metacrílico, acrilamida, metacrilamida y alfa-cloracrilamida, o sus derivados N-alquílicos y N,N-dialquílicos, carboxilatos vinílicos, como acetato de vinilo, propionato de vinilo, estearato de vinilo, éster vinílico de ácido tricloroacético,

130 ácidos fosfónicos, como ácido vinilfosfónico, ácido alilfosfónico y sus ésteres y sales, aminas terciarias como 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, vinilpiridina, 2-dimetilaminoetilmetacrilato, ácidos dicarboxílicos sin saturar y sus derivados, como ácido maleico, ácido



409949

135 citracónico, éster de ácido maleico, N-alquil- y N-arilma-  
leinimidias, estireno, vinilnaftalina, cloruro de vinilo,  
bromuro de vinilo, fluoruro de vinilo, fluoruro de vinili-  
deno, bromuro de vinilideno, 1-cloro-1-bromo-etileno y otros  
monómeros copolimerizables monoolefínicamente sin saturar.

140 Los copolímeros pueden ser obtenidos de un modo cualquiera,  
por ejemplo por polimerización en emulsión o en suspensión,  
discontinua o continua.

145 Para mejorar las propiedades de teñido de los hi-  
los o fibras de copolímero de acrilonitrilo-cloruro de vi-  
nilideno, se emplean adicionalmente en la copolimerización,  
con preferencia, aquellos monómeros que provocan un impedi-  
mento estérico mayor que el grupo nitrilo y/o aquellos que  
tienen en la molécula grupos ácidos o básicos.

150 Las soluciones de hilado son obtenidas, por ejem-  
plo, suspendiendo el copolímero en polvo a temperaturas in-  
feriores a 5° C. en dimetilformamida y disolviéndolo agitan-  
do a temperatura ambiente. De ser necesario, se calienta la  
solución. La concentración de polímero es elegida, con pre-  
ferencia, de modo que la solución de hilado tenga una visco-  
sidad de 100 a 500 Poise a la temperatura de hilado deseado.  
155 Estas soluciones pueden contener además, estabilizadores,  
aclaradores, colorantes y agentes opacificantes.

La solución de hilado homogénea, por ejemplo así  
obtenida, es desgasificada de manera adecuada y extruida por



409949

160 una tobera de hilado en un primer baño de precipitación. Este tiene una temperatura comprendida entre 0 y 70° C., con preferencia entre 20 y 40° C. y contiene una mezcla de un disolvente y de un agente no-disolvente del polímero. El cable acabado de hilar es conducido, después del primer baño de precipitación, a un segundo baño de precipitación, que se mantiene en el mismo campo de temperatura que el primero. También este segundo baño de precipitación consiste en una mezcla de disolvente y de agente no-disolvente del polímero. El contenido de disolvente del polímero del primer baño de precipitación es aproximadamente de 1,2 a 2,0 veces, y con preferencia de 1,4 a 1,8 veces el contenido del segundo baño de precipitación.

175 Como agentes no-disolventes del polímero pueden utilizarse todos los compuestos mezclables con el disolvente del polímero empleados, o mezclas de dichos compuestos, que, en concentraciones elevadas, conducen a la precipitación del polímero, por ejemplo agua, alcoholes alifáticos como metanol, etanol, isopropanol, butanol terciario, alcoholes polivalentes, como glicol etilénico, glicerina, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos halogenados, ésteres de ácido carboxílico, éteres, poliglicoles, etc.

180 La composición de los baños de precipitación depende de la clase del disolvente y del agente no-disolvente, así como de la velocidad deseada de coagulación, siendo por



1409949

185 ejemplo, para el primer baño de precipitación, del 50 - 70%  
en peso de dimetilformamida en agua, o del 30 - 50% en pe-  
so de dimetilformamida en metanol. Los cables hilados en ge-  
neral son sacados a una velocidad del baño de precipitación  
que es inferior a la velocidad de salida de la solución de  
190 hilado de la tobera. El cable, después de salir del segundo  
baño de hilado, es conducido a un tercer baño de precipita-  
ción que tiene un contenido de disolvente reducido en un fac-  
tor de 1,2 - 3 con respecto al segundo baño de precipitación  
y tiene una temperatura de 20 - 90° C., y con preferencia de  
195 40 - 80° C. El cable, entonces, puede ser conducido a otros  
baños de precipitación que tengan las temperaturas del ter-  
cer baño de precipitación y cuya concentración de disolvente  
de polímero disminuya cada vez en un factor de 1,2 - 3. Cuan-  
do menos en uno de estos baños, el cable es estirado en to-  
200 tal en 2 - 6 veces su longitud. Luego, el hilo es llevado,  
mediante un intensivo lavado, a un contenido de disolvente  
inferior al 0,2% en peso aproximadamente y sometido por fin  
a otro estiramiento de 1,1 a 2 veces su longitud. Este se-  
gundo estiramiento puede verificarse en un no-disolvente muy  
205 caliente, vapor o aire muy caliente, sobre una plancha de  
planchar, o mediante un cilindro de estirado calentable, pu-  
diendo eventualmente verificarse en varios grados este es-  
tiramiento.

El tratamiento ulterior del cable de hilado obte-



409949

210 nido es ejecutado de manera corriente, por ejemplo aplican  
do un preparado adecuado y un secado sucesivo. Fijando los  
hilos, con preferencia con libre encogimiento, se mejoran  
ulteriormente las propiedades textiles. En la obtención de  
215 fibras cortas, estas últimas operaciones del procedimiento  
pueden verificarse antes o después de cortar de los cables  
de hilado.

La estabilidad a la cocción ha sido juzgada de  
doble manera. En primer lugar se hizo una comparación mi-  
croscópica, con un aumento de aproximadamente 120 veces, de  
220 muestras cocidas en agua y secadas a 60° C., con material  
sin tratar. En los hilos o fibras estables a la cocción, no  
pueden comprobarse diferencias, mientras que, en el caso de  
productos no estables a la cocción, los hilos o fibras tra-  
tados con agua hirviendo aparecen grises a negros al trasluz.

225 Además, se comparó el poder de remisión a 4.200,  
de muestras que fueron teñidas dos horas a temperatura de  
ebullición con un 5% de azul Remacryl RL (C.I. Basic Blue  
22), una de las cuales había sido secada a 60° C. y la otra  
a 125° C. Se indican como estables a la cocción las fibras  
230 e hilos en los cuales la diferencia relativa en la capacidad  
de remisión no supera el 3%. En caso de productos no esta-  
bles a la cocción, la muestra secada a 125° C. tiene un poder  
de remisión inferior al de la muestra secada a 60° C., ya que  
el enturbiamiento del material puede ser disminuido por el

409949



235           secado a 125º C., pero sigue a 60º C.

Los ejemplos siguientes tiene que explicar el procedimiento reivindicado. Todas las indicaciones de cantidades en porcentajes de dichos Ejemplos se refieren a porcentajes ponderales.

240           Ejemplo 1

Se disuelven 15 partes de un copolímero, obtenido mediante polimerización por precipitación en suspensión, constituido por un 60% de acrilonitrilo y un 40% de cloruro de vinilideno, de un valor K de 102, en 85 partes de dimetilformamida y se hila dicha solución por una tobera con 100 agujeros y un diámetro de cada agujero de 70  $\mu$ m a una velocidad de 3,3 cm<sup>3</sup>/min. en un baño de precipitación de una longitud de 60 cm. El baño de precipitación tiene una temperatura de 25º C. y contiene un 65% de dimetilformamida y un 35% de agua. El cable de hilado obtenido es conducido, sin interposición de dispositivo transportador especial alguno, al segundo baño de precipitación, también de una longitud de 60 cm. Este baño contiene un 40% de dimetilformamida y un 60% de agua a 25º C. A continuación, el cable de hilado es sacado del segundo baño de precipitación mediante un rodillo de extracción de una velocidad circunferencial de 4 m/min., conducido a un tercer baño con un 20% de dimetilformamida y un 80% de agua de 60º C. y estirado en tres veces su longitud, lavado con agua de 90º C., secado y estirado al doble de

409949



260 su longitud sobre un par de rodillos a 120º C. El hilo así, obtenido es tratado durante 15 minutos, a 110º C., y libre encogimiento con vapor de agua, teniendo lugar las propiedades siguientes :

	Título	240 dtex
265	Resistencia a la rotura	3,5 p/dtex
	Estiramiento de rotura	20%

Los hilos obtenidos poseen un grado de blancura muy bueno, un gran brillo y una total transparencia. Visto con un aumento de 120 veces, el material hervido en agua durante una hora no revela diferencia alguna, comparado con el material sin hervir. Ambas muestras son transparentes y libres de cavidades. A temperatura de cocción, el material teñido con azul Remacryl RL y secado a 60º C. muestra, a 4200 Å, un poder de remisión del 37,2%, mientras que el material secado a 125º C. muestra, en estas condiciones, un valor de 37,4%. Los hilos obtenidos son, pues, estables a la cocción.

275 Ejemplo comparativo A

280 En condiciones por lo demás iguales, se hila una solución de hilado correspondiente a la del Ejemplo 1 en un baño de precipitación constituido en un 65% de dimetilformamida y en un 35% en agua, pero, después de un recorrido de 20 cm en el baño de precipitación, es sacada del baño mismo y estirada en un baño de estiramiento con, también,



409949

285 un 65% de dimetilformamida y un 35% de agua. Las otras condiciones son las del Ejemplo 1. Los hilos obtenidos (los capilares individuales están pegados en parte) tienen las propiedades siguientes :

	Título :	240 dtex
290	Resistencia a la rotura :	3,0 p/dtex
	Estiramiento de rotura :	23 %

Los hilos obtenidos son transparentes y brillantes y, vistos al microscopio, no muestran, con un aumento de 120 diámetros, cavidad alguna. Sin embargo, al hervir en agua, estos hilos se ponen sin brillo y opacos. Un hilo así tratado aparece en el microscopio negro al trasluz. Con muestras teñidas con azul Remacryl RL y secadas a 60 y 125º C., se comprueban los valores siguientes de remisión :

	Secadas a 60º C.:	41,0 %
300	Secadas a 125º C.,	37,3 %

Los hilos obtenidos no son estables a la cocción.

Ejemplo comparativo B

Se disuelven 23 partes de un copolímero obtenido mediante polimerización por precipitación en suspensión, constituido por un 40% de cloruro de vinilideno y un 60% de acrilonitrilo de un valor K de 86, en 77 partes de dimetilformamida, y se hila dicha solución como en el Ejemplo 1

Se obtienen hilos de las siguientes propiedades :

	Título :	365 dtex
--	----------	----------



409949

310                    Resistencia a la rotura :                    1,3 p/dtex  
                          Estiramiento a la rotura :                    17 %

Los hilos son transparentes y brillantes pero, al hervir en agua, se ponen turbios y pierden su brillo.

315                    Los hilos que no se han puesto en contacto con agua muy caliente no muestran, vistos al microscopio con un aumento de 120 veces, cavidades ni poros. Hilos tratados en agua hirviendo, por el contrario, parecen negros vistos al trasluz en el microscopio. En cuanto al poder de remisión de muestras teñidas con azul Remacryl y secadas a distintas temperaturas, se midieron los siguientes valores :

320                    Secadas a 60º C. :                    41,4 %  
                          Secadas a 125º C. :                    35,2 %

Ejemplo 2

325                    Se disuelve un copolímero constituido por un 75% de acrilonitrilo, un 20% de cloruro de vinilideno y un 5% de éster metílico de ácido acrílico, de un valor K de 106, en dimetilformamida, obteniendo una solución al 14% e hilando la misma como en el Ejemplo 1. Se obtienen hilos brillantes, transparentes, sin cavidades, de un grado de blancura muy bueno y provistos de las propiedades siguientes :

330                    Título :                    218 dtex  
                          Resistencia a la rotura :                    3,4 p/dtex  
                          Estiramiento de rotura :                    19 %

El poder de remisión de muestras teñidas con azul



409949

Remacryl RL es el siguiente .:

335	Secadas a 60º C.:	36,8 %
	Secadas a 125º C.:	36,8 %

Ejemplo 3

Se hila una solución de hilado, como en el Ejemplo 1, por una tobera con 60 agujeros y un diámetro de agujero de 80  $\mu$ m, a una velocidad de 9 cm<sup>3</sup>/min., en un primer baño de precipitación de una longitud de 80 cm., a una temperatura de 40º C. El baño de precipitación contiene un 35% de dimetilformamida y un 65 % de metanol. Los hilos obtenidos son conducidos a un segundo baño de hilado, de una longitud de 40 cm., que contiene un 25% de dimetilformamida y un 75% de metanol a 40º C. Los hilos son sacados del segundo baño de precipitación mediante un rodillo de extracción, a una velocidad circunferencial de 5 m/min., y estirados a 4,8 veces su longitud en otro baño, con un 15% de dimetilformamida y un 85% de metanol. Este baño de estiramiento tiene también una temperatura de 40º C. Después de pasar por otros dispositivos de transporte, los hilos son lavados con agua de 90º C. y estirados, también en agua de 90º C., hasta 1,25 veces su longitud, secados a continuación y vueltos a estirar al 6,5 % de su longitud sobre una plancha de planchar. Después de tratar durante 15 minutos con vapor de agua a 110º C. se obtienen hilos transparentes sin cavidades y estables a la cocción.



409949

360	Título :	950 dtex
	Resistencia a la rotura :	2,6 p/dtex
	Estiramiento de rotura :	25%

El poder de remisión de muestras teñidas con azul Remacryl RL es el siguiente :

365	Secadas a 60º C.:	28,6 %
	Secadas a 125º C.:	28,3 %

Ejemplo 4

Se disuelven 16 partes de un copolímero obtenido mediante polimerización por precipitación en suspensión, constituido por un 25% de cloruro de vinilideno, un 5% de éster metílico de ácido metacrílico, un 1% de metililsulfonato sódico y un 69% de acrilonitrilo; que tiene un valor K de 100, en 84 partes de dimetilformamida, y se hila la solución obtenida como en el Ejemplo 1. Los hilos obtenidos poseen las siguientes propiedades.

375	Título :	260 dtex
	Resistencia a la rotura :	3,2 p/dtex
	Estiramiento de rotura :	22 %

Poder de remisión de muestras teñidas con azul Remacryl RL :

380	Secadas a 60º C.:	37,9 %
	Secadas a 125º C.:	38,1 %

Esta patente de invención se corresponde a la depositada en Alemania (República Federal Alemana) con el núm

409949

- 17 -

24



385 P 21 64 918.3 y tiene la prioridad de fecha 28 diciembre 1971  
por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente  
Estatuto sobre la Propiedad Industrial y del artículo 4º del  
Convenio de la Unión de París.

REIVINDICACIONES

390 1).- Procedimiento para la obtención de hilos y  
fibras de modacrilo que, en contacto con agua de más de 80º  
C., quedan brillantes y transparentes, caracterizado por  
formarse éstos a partir de copolímeros insolubles en acetona  
de acrilonitrilo con un 20-45% en peso de cloruro de vini-  
lideno, 0,1,5% en peso de ácidos sulfónicos orgánicos sin sa-  
395 turar o sus sales y 0-10% en peso de otros compuestos polime-  
rizables, y que tienen un valor K de Fikentscher de más de  
95 aproximadamente.

400 2).- Procedimiento para la obtención de hilos y  
fibras según la reivindicación 1), caracterizado por el he-  
cho de que: los copolímeros son disueltos en disolventes de  
polímeros corrientes y las soluciones de hilado así obteni-  
das son extruídas por tobera en un primer baño de precipi-  
tación, seguido de aproximadamente otros dos baños de pre-  
cipitación, estando constituidos dichos baños por mezclas  
405 de disolvente del polímero y cuando menos un agente no di-  
solvente del polímero, siendo la concentración de disolven-  
te del polímero en el primer baño de precipitación de 1,2  
a 2,0 veces, y preferiblemente el 1,4 a 1,8 veces la del

Reg



409949

410 segundo baño de precipitación, teniendo los otros baños  
de precipitación siguientes una concentración de disolven-  
te del polímero que va bajando en el factor 1,2-3, y las  
temperaturas de 0-70º C y preferentemente 20 - 40º C., en  
el tercero y en los siguientes baños de precipitación de  
415 20 - 90º C., y con preferencia de 40 - 80º C., estirándose  
los cables de hilado obtenidos, en cuando menos uno de di-  
chos baños, hasta un múltiplo de su longitud, sometándose,  
después de una amplia eliminación del disolvente, cuando me-  
nos a otro estiramiento y a los tratamientos ulteriores co-  
rrientes.

420 3).- Procedimiento según la reivindicación 2), ca-  
racterizado por el hecho de emplearse en total tres baños  
de precipitación.

425 4).- Procedimiento según las reivindicaciones 2) y  
4), caracterizado por el hecho de emplearse dimetilformamida  
como disolvente de polímero y agua como agente no-disolvente  
del polímero.

5).- Procedimiento según las reivindicaciones 2)  
y 3), caracterizado por emplearse dimetilformamida como di-  
solvente del polímero y metanol como agente no -disolvente.

430 6).- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE HILOS Y  
FIBRAS DE MODACRIDO QUE, EN CONTACTO CON AGUA MUY CALIENTE,  
QUEDAN BRILLANTES Y TRANSPARENTES"

pey



409949

Esta memoria consta de 19 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 22 de diciembre de 1972

A handwritten signature or set of initials, possibly 'b', written in dark ink and enclosed within a circular flourish.

pg