

304912



1908

PATENTE DE INVENCION

=====
Your Case No.20.591.

Memoria Descriptiva

sobre

" Procedimiento de fabricación de fibras
acrilonitrílicas."

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

=====

Se refiere el presente invento a fibras compuestas, constituidas cada una de ellas, predominantemente, por acriloni

5. Una fibra compuesta que posee dos o más componentes

30 4912



1961

- poliméricos que presentan diferentes comportamientos térmicos, estando dichos componentes poliméricos dispuestos excéntrica-
mente en torno al eje de la fibra, desarrollará rizados espira-
les tridimensionales al ser calentada, debido a su contracción
5. térmica diferencial. Los productos textiles tricotados o teji-
dos a partir de tales fibras no sólo presentarán una masa sa-
tisfactoria, sino también un aspecto agradable y una elastici-
dad comunmente asociada a los tejidos de lana. Sin embargo,
10. cuando se emplea una fibra compuesta en que se han desarrolla-
do ya sus ondulaciones espirales potenciales durante su fabri-
cación, sus rizados tri-dimensionales harán que la fibra se en-
rosque en torno al cilindro de carda, con el resultado de que
no sólo se hace difícil la operación de hilado, sino que se
pierde parte del rizado durante el proceso del hilado, del tri-
15. cotado o del tejido, o/y operación de apresto. Es obvio que ta-
les condiciones no conducen a conseguir el volumen de masa re-
querido en determinados productos finales.

- Se han desarrollado, a este respecto, varios métodos
que comprenden, de hecho, la regulación del rizado durante el
20. proceso de fabricación de la fibra y, sólo una vez que ha sido
hilada una fibra compuesta, el calentamiento de la misma para
desarrollar el rizado espiral deseado. Por ejemplo, en la Paten-
te de los EE.UU. nº 2.439.815 se expone un procedimiento para
la fabricación de fibras compuestas con propiedades latentes
25. de autorizado, que comprende el hecho de hilar simultáneamente
dos materiales termoplásticos desemejantes con diferentes tem-
peraturas de contracción, estirar los mismos, sin plastificar
(por ejemplo, secando) la fibra estirada resultante bajo tensión.

- Entiéndase bien, sin embargo, que siempre que las fi-
30. bras compuestas contengan polímeros acrílicos, no pueden fabri-



5. carse una fibra prácticamente útil de calidad satisfactoria al ser constituida en hebras, sólo con seguir el mencionado procedimiento consistente en hilado, estirado y secado bajo tensión. Por otra parte, la contractibilidad de la fibra que se origina al formarse el rizado espiral debida a la contracción térmica diferencial de componentes desemejantes es extraordinariamente pequeña, y si bien puede desarrollarse un rizado espiral, por completo, cuando se calienta tal fibra compuesta bajo un estado relajado en el cual la fibra presentará completa libertad de movimiento, no podrá alcanzarse este estado cuando semejante fibra se fabrique a escala comercial. Así pues, la fibra estará sujeta a diversas fuerzas restrictivas tales como carga bajo su propio peso, las restricciones derivadas de la construcción o tejido de la misma, la tensión debida al flujo de los flúidos utilizados en el teñido y en el apresto, etc. Estas fuerzas restringen el libre movimiento de la fibra, inhibiendo con ello la formación de un rizado espiral eficaz y, con ello la fabricación de productos de un volumen o cuerpo satisfactorio.
- 10.
- 15.
20. El presente invento proporciona un método por el que pueden fabricarse nuevas fibras compuestas, de excelente calidad de hilado y propiedades de contracción altamente satisfactorias, a partir de polímeros compuestos, principalmente, de acrilonitrilo, estando caracterizadas dichas fibras por el hecho de que poseen un rizado espiral potencial que puede desarrollarse al ser calentadas y muestran un grado de contracción del 5 al 20 % y una contractibilidad de por lo menos 30 miligramos/denier (30 mg/d) cuando se sumergen en agua caliente a 98°C.
- 25.
30. Las fibras compuestas objeto del presente invento



pueden fabricarse extrusionando las corrientes de dos o más soluciones de hilado desemejantes compuestas por polímeros acrílicos diferentes simultáneamente a través de una tobera por el sistema en seco o en húmedo y, una vez que los filamentos resultantes han sido estirados y orientados en la forma normal y tratados además térmicamente en su estado relajado, estirando dichos filamentos una segunda vez hasta 1,05 a 1,25 veces su longitud inicial, a temperaturas de 100 a 260°C.

5. filamentos resultantes han sido estirados y orientados en la forma normal y tratados además térmicamente en su estado relajado, estirando dichos filamentos una segunda vez hasta 1,05 a 1,25 veces su longitud inicial, a temperaturas de 100 a 260°C.

- Parece oportuno proceder, a continuación, a explicar en mayor detalle algunos de los términos empleados en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones anexas.
10. El término "contractibilidad" se refiere a la tensión que ha de inducirse en un fibra encogible cuando ésta es estirada hasta su longitud de contracción original, y, mientras se la mantiene fija por ambos extremos, se halla sumergida en agua caliente, tensión que se mide con un aparato medidor apropiado.
15. Se prepara la muestra alineando unos 100 monofilamentos y se fijan por ambos extremos 30 cm. de la misma. Se determina la longitud de la muestra bajo una tensión inicial de 10 mg/d, y la tensión que actúa sobre la fibra cuando esta última se sumerge en agua caliente a 98°C se registra en gráfica con respecto al tiempo. La tensión alcanzará su punto más alto en 1 - 2 segundos, y, a continuación caerá al aflojarse la fuerza ejercida. Esta tensión máxima se define como la contractibilidad de la fibra particular en agua caliente. El "grado de contracción" es el grado de contracción de la muestra cuando se la trata con agua caliente a 98°C. durante 10 minutos en estado de relajamiento. La longitud de la fibra se mide bajo la tensión de 10 mg/d.

30. La fibra compuesta objeto del presente invento consis



te en dos polímeros que, respectivamente, están compuestos, de manera predominante, de acrilonitrilo, es decir aquellos polímeros que contienen respectivamente un 50 % por lo menos de acrilonitrilo y que difieren entre sí en cuanto a la contracción térmica.

- 5.
- En la producción de la presente fibra compuesta, un tratamiento térmico en estado de relajamiento a efectuar subsiguientemente a las operaciones de hilado y estirado es un proceso esencial para mejorar la calidad de hilatura de la fibra y particularmente su resistencia de nudo, así como para impedir su descomposición en fibrillas. Si se omite este proceso, la fibra resultante no será satisfactoria. Por otra parte cuando se fabrica la presente fibra compuesta por el método de hilado húmedo, es preferible la "no estructuración" de la fibra, lo que se conseguirá mediante secado, del modo descrito, por ejemplo en la Japanese Patent Publication Nº 8473/1957 después de que la fibra ha sido hilada y estirada y antes de su tratamiento térmico en estado de relajamiento. El citado tratamiento térmico se llevará a efecto de ordinario a temperaturas situadas entre 100 y 160°C.
- 10.
- 15.
- 20.

- Después de este tratamiento de estirado y calentamiento, seguido de secado, si se desea, se tensa la fibra hasta 1,05-1,25 veces su longitud inicial a temperaturas de 100 - 160°C. De este modo, puede fabricarse una fibra compuesta de alta contractibilidad que ofrece un grado de contracción del 5 al 20 % y una contractibilidad de por lo menos 30 mg/d. en agua caliente a 98°C. Para que una fibra compuesta pueda encogerse venciendo diversas fuerzas restrictivas y desarrollar su rizado espiral potencial completamente después de haber sido convertida en hebras hiladas o productos textiles, la fibra
- 25.
- 30.



compuesta debe tener una contractibilidad de por lo menos 30 mg/d. Además, para que la fibra presente un volumen o cuerpo suficiente, es preciso que posea un grado de contractibilidad del 5 al 20 % cuando se halla sumergida en agua caliente a 98°C. por espacio de 10 minutos.

5. Cuando se emplea una fibra acrílica común compuesta de una sola sustancia polimérica, como fibra de alta contracción, es sabido en general que tal fibra ha de presentar un grado de contracción térmica del 15 al 30 %, o posiblemente más, para que pueda conseguirse un cuerpo suficiente. Por el contrario, en el caso de la fibra compuesta objeto del presente invento, que ha de dar origen a rizados espirales tridimensionales, puede obtenerse un volumen altamente satisfactorio con un grado de contracción térmica del 5 al 20 %. Sin embargo, si se diera a la fibra un grado de contracción más allá del 20 %, la contracción en exceso daría una gran densidad de fibra, indebida que disminuiría más bien la masa potencial y, por consiguiente, la contextura del producto final. Así pues el grado de contracción no conviene rebase el 20 %. Las fibras compuestas que posean un grado semejante de contracción relativamente bajo y, sin embargo, una elevada "contractibilidad" de por lo menos 30 mg./d, sólo pueden ser fabricadas con arreglo al presente invento.

10. Utilizando la fibra compuesta objeto del presente invento pueden fabricarse productos de acusado cuerpo o volumen que posean un alto grado de flexibilidad, lo que no podrá conseguirse por otro medio. Es posible, además fabricar hebras voluminosas de hilado mixto, hilando la presente fibra compuesta con fibras naturales tales como lana, algodón, etc., o diversas fibras artificiales. Además las fibras compuestas objeto de este
15. invento pueden también hilarse en mezcla con una fibra compues-
- 20.
- 25.
- 30.



304912

ta que no haya sido nuevamente estirada después del mencionado tratamiento térmico.

Se ilustra el presente invento con los siguientes ejemplos, si bien no deben considerarse los mismos como limitativos.

5.

EJEMPLO 1

10. Se disolvieron respectivamente un copolímero de 90 % de acrilonitrilo y un 10 % de acrilato ^{de metilo} y un copolímero de 83 % de acrilonitrilo y 12 % de acrilato de metilo en una solución acuosa al 50 % de rodanato sódico para preparar dos soluciones de hilado. Se extrusionaron iguales cantidades de dichas soluciones en una solución acuosa al 8 % de rodanato sódico por medio de un aparato ordinario provisto de dos bombas reguladoras. Se lavó con agua la napa o mecha resultante y, a continuación,
15. se estiró hasta 8 veces su longitud inicial en agua hirviente. La tobera de hilado utilizada poseía 500 orificios, cuyo diámetro era de 0,08 mm. cada uno. Se secó después la napa en una atmósfera de elevada humedad a una temperatura de 105°C. en seco, y a una temperatura de 70°C. en humectación, hasta que los
20. filamentos presentaron un contenido de humedad de menos de un 3 %. Se trataron los filamentos en estado de relajamiento en agua hierviente durante 10 minutos, al final de cuyo período fueron mecánicamente rizados, tratados con apresto y secados para preparar un filamento compuesto (A) de 6 D. (Denier). Tres
25. napas adicionales preparadas de igual manera fueron guiadas a través de dos placas calientes a 120°C. y estiradas hasta 1,07, 1,15 y 1,22 veces su longitud inicial, respectivamente. Se rizaron mecánicamente los filamentos para preparar fibras compuestas de contracción (B), (C), y (D), respectivamente. Utilizando
30. las fibras de (A), (B), (C) y (D), se fabricaron cuatro diferen



1964

30/4/12

tes hebras hiladas (cada una de 4/22), y se tiñeron las made-
jas de estas hebras mediante un aparato de tinte. Las condicio-
nes de la operación de teñido fueron las siguientes:

5. Composición del baño de tinte:
- Azul Basacryl GL 1 % owf
 - Levegal PAN 1 % owf
 - Sulfato sódico 10 % owf
 - Acido sulfúrico ajustado a pH 2
10. Proporción de licor 1:100

Temperatura de teñido:

Se aumentó la temperatura de 60 a 98°C., a razón de 1°C. por minuto y se mantuvo a 98°C. durante 60 minutos, al término de los cuales se enfrió gradualmente la temperatura del baño hasta los 60°C.

15.

Los valores de contractibilidad de dichos filamentos y las propiedades de dichas hebras hiladas aparecen expuestos en la Tabla 1.

20. Tabla 1

	Características de contracción de los filamentos.		Propiedades de las hebras hiladas	
	Contractibilidad mg/d.	Grado de contracción %	Masa	Tacto
A	7	1	x	x
B	31	5,1	o	o
C	84	10,8	o	o
D	169	16,2	Δ	Δ

Nota: En la tabla que queda expuesta, o significa "bueno", Δ "mediano", y x "pobre".

30 La hebra fabricada a partir de una fibra compuesta A de



304912

baja contracción, posee tan solo una masa o cuerpo pobre, debido al insuficiente desarrollo del rizado espiral, resultante del movimiento restringente del líquido en el baño de tinte.

Por otra parte, la hebra fabricada a partir de una fibra com-

5. puesta D de alta contracción presentó un grado excesivo de contracción, de modo que la hebra resultaba demasiado fuerte en densidad de fibra y, por consiguiente, demasiado tensa y compacta. Lo que se necesita para obtener hebras satisfactorias son grados de contractibilidad que venzan al flujo restringente de
10. la solución de tinte en el equipo de teñido y grados apropiados de contracción que no permitan que la hebra quede apretada en un grado excesivo de capacidad. Dicho de otro modo, la fibra compuesta ha de poseer una contractibilidad de un mínimo de 30 mg/d y un grado de contracción del 5 al 20 %.

15. EJEMPLO 2

Los filamentos cortados de fibra compuesta de baja contracción (A) y de fibras compuestas de elevada contracción (B), (C), y (D), todos los cuales fueron preparados en la misma forma que en el ejemplo 1, fueron hilados en mezcla, en di-

20. versas proporciones, constituyendo hebras (cada una de 4/22). Se tiñeron las madejas de estas hebras, respectivamente, mediante una máquina de tinte, bajo iguales condiciones que se ha descrito en el Ejemplo 1.

25. En la tabla 2 se exponen los valores de contractibilidad y las propiedades de las hebras hiladas. (x, o y Δ tienen el mismo significado indicado en la Tabla 1.)



Tabla 2

30 4912

Composición de hebra (%)	Contractibilidad de hebra (mg)/d.	Propiedades de hebra abultada.	
		Masa	Tacto
A 100	7	x	x
A 80 B 20	11,8	x	x
A " C "	22,4	x	x
A " D "	39,4	o	o
A 60 B 40	16,3	x	x
A " C "	37,8	o	o
A " D "	71,8	o	o
A 40 B 60	21,4	o	o
A " C "	53,2	o	o
A " D "	103,2	△	△
A 20 B 80	26,2	o	o
A " C "	68,6	o	△
A " D "	136,7	△	△

20. Si la hebra es pobre en contractibilidad, presentará una masa o cuerpo insuficiente. Por otra parte, si se emplea demasiada fibra que tenga un grado de contracción excesivamente grande, la hebra resultante tenderá a una excesiva compacidad que impedirá una agradable sensación al tacto, cuando se trate la misma en estado de relajamiento. Así pues, para que las hebras presenten un cuerpo y una suavidad satisfactorias, habrán forzosamente de poseer un grado de contractibilidad de 20 a 100 mg.

N O T A

30 4912



- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse
5. 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 se refiere a una Solicitud de Patente presentada en el Japón, con fecha 14 de octubre de 1963, nº 38-55198, acogiéndose, por
10. lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DE FIBRAS ACRILONITRILICAS"; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1º.- Procedimiento de fabricación de fibras acrílicas, que poseen un rizado espiral desarrollable al ser calentadas y un grado de contracción del 5 al 20 %, con una contractibilidad de, por lo menos, 30 miligramos por denier cuando se sumergen en agua a 98°C., en las que se han hilado
20. simultáneamente y estirado dos o más componentes poliméricos desemejantes, consistiendo dichos componentes poliméricos, respectivamente, de modo predominante, en acrilonitrilo y difiriendo entre sí en cuanto a contracción térmica, y hallándose dispuestos excéntricamente en torno al eje de la fibra, caracterizándose por el hecho de calentarse la fibra estirada en estado
25. de relajamiento y estirarse nuevamente la misma hasta 1,05 a 1,25 veces su longitud inicial a temperaturas de 100 a 200°C.
30. 2º.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque se obtiene la napa estirada a partir de un proceso de hilado en húmedo, secándose antes de la fase de relaja-



30 4912

miento.

5. 3º.- Procedimiento, según reivindicación 2, caracterizado porque los polímeros desemejantes comprenden cada uno una cantidad predominante de acrilonitrilo y una cantidad menor de un éster acrílico.

4º.- Procedimiento, según reivindicación 3, caracterizado porque el éster acrílico es acrilato de metilo.

10. 5º.- Procedimiento de fabricación de fibras acrílicas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 14 OCT. 1964

AMERICAN CYANAMID COMPANY.

SOMEZ ACEBO Y MORÁN