

P.- 34.779

Case Nº F-1401 (I)



338480

## Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de JAPAN EXLAN COMPANY LIMITED

entidad / ~~PERSONALIDAD~~ japonesa

con domicilio en 1-25, Dojima Hamadori 1-chome, Kita-ku,  
Osaka, Japón.

por: " MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE FIBRAS  
COMPUESTAS ACRILICAS HILADAS EN HUMEDO "

=====



La presente invención se refiere a fibras acrílicas mixtas o compuestas, con mejores características de formación de rizos, y, más particularmente, a una fibra acrílica mixta caracterizada porque dos componentes poliméricos acrílicos no similares están uniformemente dispuestos o conjugados en capas a lo largo de toda la longitud de dicha fibra, teniendo dicha fibra capacidad para formar un rizo helicoidal tridimensional, en virtud de la diferencia en el grado de contracción térmica entre los dos componentes no similares citados, no siendo perjudicada en si misma dicha capacidad para formar un rizo helicoidal cuando la fibra es teñida, por ejemplo, por medio de un colorante catiónico y/o retardador, sino que tiende a dar un tacto característicamente elástico y agradable al artículo teñido y acabado en el que se transforma dicha fibra, cumpliendo dicha fibra el requerimiento técnico muy crítico de que dos componentes poliméricos no similares de cada monofilamento estén permanentemente protegidos contra su escisión o separación. Es decir, dichos componentes están unidos o conjugados formando una unidad integral, causando la fibra resultante una mayor estabilidad dimensional del artículo final en comparación con la fibra acrílica mixta convencional, que es sabido que se estira, porque pierde parte del rizado, al lavar el artículo, y también porque ambos componentes citados pueden adaptarse a un teñido uniforme, siendo dicha fibra fácilmente teñible, por citar sólo algunas de las características ventajosas de la fibra de esta invención.

Con respecto a la literatura técnica que se refiere a las fibras mixtas sintéticas, han surgido muchas



técnicas desde la Patente U.S. de Sisson, Nº 2.439.815, en la que se expuso por vez primera un método para fabricar artificialmente una fibra que tiene rizos helicoidales lanosos. De dichas técnicas, son típicas las explicadas en las Patentes U.S. Nos. 3038239, 3038236, 3038237 y 3039524. No obstante, y en virtud del hecho de que las propiedades físicas de una fibra mixta artificial dependen de un mecanismo altamente preciso, han quedado muchos aspectos de las cualidades prácticas de la fibra que han tenido que ser mejoradas posteriormente, de modo que la fibra puede hacerse más análoga a la lana natural en propiedades físicas, y de que puedan aprovecharse de modo más efectivo sus características ventajosas como fibra sintética. Como ilustración, el cambio de dimensiones debido al estiramiento, encogimiento y otros fenómenos que son inducidos en el curso de la formación de las fibras de cada uno de los componentes de la fibra mixta, o durante el tratamiento subsiguiente, tienen sólo una influencia despreciable en los artículos finales preparados con una fibra de un sólo componente, en tanto en cuanto que dicho cambio sea del orden de no más de 2 a 3 por ciento. Por el contrario, como se deducirá del principio fundamental de la formación de rizos, incluso un cambio mínimo en la longitud de la fibra compuesta, por ej. un 1% o menos, ejerce una influencia considerable en el tamaño y número de rizos, con el resultado de que tanto el tacto como el tamaño del producto textil resultante pueden ser afectados sustancialmente. Además, la fibra mixta podría ser dividida en sus componentes durante su tratamiento, o durante las operaciones en las que la fibra se utiliza para pren-



25  
das de vestir u otro uso industrial, con el resultado de  
que se pierden las características funcionales de dicha -  
fibra como fibra mixta. Aún más importante, se requiere  
un alto grado de especialización para que el rizo laten-  
5 te de una fibra acrílica mixta se haga aparecer en forma  
de un rizo tangible del tamaño predeterminado en la opera-  
ción de teñido o acabado, y, en lo que respecta a las téc-  
nicas de producción masiva, era un problema vital, desde  
el punto de vista de las características de la fibra acrí-  
10 lica mixta, cómo un producto acabado que tiene un rizo -  
uniforme y un tacto excelente podía ser manufacturado fá-  
cilmente sin hacer que la fibra acrílica perdiese ninguna  
de sus características deseables, incluyendo su excelente  
capacidad para ser teñida.

15 La invención de Mr. Breen, publicada en las Pa-  
tentes U.S. Nos. 3038236, 3038237 y 3039524, se refiere  
a un procedimiento en el que, suplementando el principio  
de Sisson, dos componentes que tienen contenidos no igua-  
les de grupos ionizantes se transforman en una fibra mix-  
20 ta de tal modo que los rizos pueden hacerse reversible -  
ante la acción del agua, siendo el objeto de dicha inven-  
ción producir una fibra de superior elasticidad, tacto y  
posibilidad de ser trabajada. No obstante, como se expli-  
cará más adelante en la Memoria, la fibra acrílica mixta  
25 fabricada según este principio tiene desventajas importan-  
tes. En primer lugar, porque tanto la diferencia en carác-  
ter hidrófilo como la diferencia en contenido de acriloni-  
trilo entre los dos componentes son indebidamente grandes;  
los componentes tienen propiedades que son muy diferentes  
30 entre sí, y este fenómeno causa una gran frecuencia de di-



visión de la fibra en sus componentes durante el procedimiento de hilatura textil y durante su empleo. En segundo lugar, como la fibra se hincha y pierde temporalmente parte de su rizo en condiciones de humedad, la fibra se alarga cuando es lavada, y si es secada a temperaturas superiores a su punto de ablandamiento, el rizo se formará de nuevo más o menos completamente. Sin embargo, cuando la fibra es secada en el aire a temperatura ambiente después de ser lavada, como se hace después del lavado en el hogar, el rizo es difícil de restablecer a su tamaño original, a causa de la elevada rigidez intrínseca de la fibra mixta acrílica. Dicho de otro modo, la fibra no es satisfactoria en lo que respecta a la estabilidad dimensional frente al lavado. En tercer lugar, la diferencia en el contenido de grupos ionizantes entre los dos componentes es responsable de la reversibilidad ante la acción del agua del rizo, y como dichos grupos ionizantes son realmente los puntos con capacidad para ser teñidos de la fibra acrílica sintética, y como los grupos fuertemente ácidos, por ej, los grupos sulfónicos, en particular, pierden su capacidad de disociación por reacción con un colorante catiónico o un retardador catiónico, con lo que es disminuido su carácter hidrófilo, la reversibilidad del rizo ante la acción del agua es disminuída durante el teñido, con el resultado de que se dificulta considerablemente la formación de un rizo helicoidal después del teñido y acabado. En cuarto lugar, la diferencia sustancial anteriormente mencionada en el contenido de grupos ionizantes entre los dos componentes es una desventaja que en modo alguno puede subvalorarse, si se toma en consideración el -



factor del teñido uniforme o igual.

Por lo tanto, el objeto principal de esta invención es proporcionar una fibra acrílica mixta con mejores características de rizado.

5 Otro objeto de esta invención es proporcionar - una fibra acrílica mixta perfeccionada que tiene reversibilidad en el agua de los rizos helicoidales solamente - cuando la fibra es sometida a la acción del agua caliente.

10 Otro objeto más de esta invención es proporcionar una fibra acrílica mixta perfeccionada, en la que la reversibilidad de los rizos en agua no es reducida por un colorante o retardador catiónico, sino que el número de - rizos puede ser aumentado por la acción de hinchamiento - de la molécula de colorante.

15 Otro objeto de esta invención es proporcionar - una fibra acrílica mixta perfeccionada en la que los dos componentes diferentes están conjuntamente unidos firmemente, de tal modo que no pueden separarse uno de otro - por desestratificación.

20 De la siguiente Memoria se deducirán otros objetos, características y ventajas de la invención.

Según esta invención, se proporciona una fibra acrílica mixta que ha sido producida por un método de hilado en húmedo acuoso, y en la que los dos componentes -  
25 contienen grupos fuertemente ácidos en iguales proporciones, conteniendo cada uno de dichos componentes al menos 5 por ciento en peso de un comonomero formador de un alto polímero (o polímero de alto peso molecular) no cristali-  
no e hidrófobo, en la forma de un copolímero con acrilonitrilo, habilitándose una diferencia de 3% en peso o me-  
30



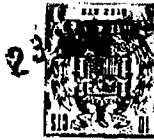
nos en el contenido de dicho comonomero formador de alto  
polímero no cristalino e hidrófobo entre los dos componen  
tes citados, dando lugar así a una diferencia en contrac-  
ción térmica, que es necesaria para que se forme un rizo  
5 espiral o helicoidal, y, al mismo tiempo, dotando al rizo  
de la capacidad de que su reversibilidad en agua aparezca  
sólo a temperaturas elevadas, no siendo disminuída dicha  
reversibilidad en agua por los colorantes catiónicos y/o  
los retardadores catiónicos, sino que más bién es aumenta  
10 to el número de rizos helicoidales por la acción de hin-  
chamiento de las moléculas de colorante.

Los autores de esta invención están haciendo -  
estudios para encontrar el medio de crear un rizo helicoi  
dal reversible en agua que sea óptimo para fibra acrílica  
15 mixta, y han comprobado que se consigue un resultado satis  
factorio cuando dicha reversibilidad en agua se deriva de  
una diferencia en la estructura de la región no cristalina  
o amorfa. Esto se lleva a cabo incorporando cantidades -  
iguales de grupos fuertemente ácidos en los dos componen-  
tes, y llevando a cabo la copolimerización respectiva uti  
lizando un monómero formador de alto polímero no cristali  
no e hidrófobo, seguida de los procedimientos de hilado y  
tratamiento térmico. Así, se ha comprobado que, contraria  
mente a la utilización convencional de una diferencia en  
25 el contenido de grupos ionizantes o en la absorción quími  
ca de agua, derivada del empleo de ingredientes de copolí  
meros hidrófilos, como se propone en la Patente U.S. men  
cionada anteriormente, el mejor método posible para conse  
guir rizos reversibles en agua en fibras acrílica mixta,  
30 es aprovechar una diferencia física en la estructura no -



cristalina.

Así pues, según la presente invención, se proporciona también un método para producir una fibra acrílica mixta, en la que se incorporan, en dos polímeros acrílicos componentes, cantidades iguales de grupos fuertemente ácidos, así como al menos 5 por ciento en peso, o más, de comonomeros formadores de altos polímeros hidrófobos no cristalinos, habiendo una diferencia de 3 por ciento en peso, o menos entre los contenidos de dicho monómero formador de alto polímero no cristalino e hidrófobo de los dos componentes, extruyendo los dos componentes citados conjugadamente en un sistema acuoso, estirando la fibra filamentososa resultante, y sometiendo dicha fibra filamentososa a un tratamiento térmico, haciendo así, no sólo que se forme un rizo espiral o helicoidal, debido a la diferencia en el valor de la contracción térmica entre los dos componentes, sino, al mismo tiempo, causando diferencias en los grados de orientación y energías de cohesión de las regiones no cristalinas, para hacer que la fibra sea hinchable bajo la influencia del agua. La capacidad diferencial de hinchamiento en agua anteriormente explicada tiene efecto solamente a temperaturas superiores al punto de transición, es decir, el punto de transición vítrea de la región no cristalina, y la fibra muestra una contracción adecuada, y la deseada reversibilidad en agua característica al ser secada y acabada después del teñido. No obstante, a temperaturas iguales o inferiores a la temperatura a la que un artículo de vestir, fabricado a partir de la fibra mixta, es usado o lavado, o sea, inferiores a 50°C, la fibra no muestra reversibilidad en agua,



con el resultado de que, contrariamente a la fibra acrílica mixta convencional, cuyo rizo se pierde parcialmente al ser lavada, la fibra de la presente invención no se estira, y, por consiguiente, conserva su estabilidad dimensional. Así pueden fabricarse productos que tienen una excelente estabilidad dimensional. Además, como la reversibilidad en agua del rizo de la fibra acrílica compuesta de esta invención no se deriva de los grupos fuertemente ácidos, no tiene una desventaja tal como la reducción en la característica de auto-rizamiento, debida a la acción de un colorante catiónico o retardador catiónico que se encuentra cuando es teñida con ellos la fibra acrílica mixta convencional. En lugar de ello, a medida que la molécula de colorante entra en la región no cristalina que contiene un segmento de comonomero, se debilita la fuerza que actúa entre las cadenas del alto polímero, y la molécula actúa como un plastificante, de modo que se observa una mayor tendencia de la fibra a rizarse, a causa de un mayor grado de recuperación termoelástica.

Como se observará en los ejemplos que siguen, el efecto de dicho comonomero formador de alto polímero no cristalino e hidrófobo es expresado en forma de la capacidad de deformación o inverso del módulo textil  $J_w^{90}$ , que es el inverso del módulo de elasticidad de la fibra en agua caliente por encima del punto de transición vítrea; es decir, en agua caliente a 90°C. Como la fibra que tiene un grado inferior de orientación y energía de cohesión en la región no cristalina es más susceptible de ablandarse en agua caliente, su  $J_w^{90}$  es mayor, y, por consiguiente, es también mayor su tendencia a hincharse en agua.



La fibra acrílica mixta de esta invención es muy sensible al agua caliente porque su monómero, o monómeros formadores de altos polímeros no cristalinos e hidrófobos han sido copolimerizados con acrilonitrilo. Puede suponerse que este mecanismo es debido al hecho de que, aunque los propios comonómeros formadores de altos polímeros no cristalinos son hidrófobos, las estructuras son alteradas en el copolímero resultante y se hacen no cristalinas, facilitando así el acceso del agua.

Quando se hace una comparación entre una fibra acrílica preparada añadiendo 11 por ciento en peso de comonómero formador de un alto polímero no cristalino, y una fibra acrílica que contiene 9 por ciento en peso del mismo comonómero, el valor del inverso del módulo textil en una atmósfera seca a 90°C es de aproximadamente 1,2 d/g. para ambas fibras, y no existe una diferencia observable entre ellas. Sin embargo, el inverso del módulo textil,  $J_w^{90}$ , en agua caliente a 90°C, muestra una gran variación, como se muestra en los ejemplos. Así, el inverso del módulo textil de la fibra que contiene 11% de comonómero es considerablemente más elevado que el de la fibra preparada añadiendo 9 por ciento del mismo comonómero. El mecanismo implicado se basa en un principio muy diferente del implicado en el mecanismo basado en los grupos ionizantes. Es preferible que la diferencia en  $J_w^{90}$ , que es  $\Delta J_w^{90}$ , sea mayor que 1,5 d/g. Esto es porque se obtiene una reversibilidad satisfactoria del rizo en agua seleccionando un  $\Delta J_w^{90}$  de más de 1,5 d/g.

La razón por la que se incorpora un comonómero formador de alto polímero no cristalino e hidrófobo en -



5 cada uno de los dos componentes de la fibra acrílica mixta en las proporciones de 5 por ciento en peso o más, se basa en el descubrimiento de que si el contenido de comonomero es inferior al 5 por ciento, la capacidad de hinchamiento de la fibra gelificada húmeda, después de la coagulación en un procedimiento de hilado en estado húmedo acuoso, se hace tan grande, que es grande el grado de contracción por secado, y la fibra no muestra contracción apreciable en el tratamiento térmico subsiguiente, siendo también pequeño el grado de formación de una región no cristalina. La razón por la que la diferencia en la concentración de comonomero formador de alto polímero no cristalino e hidrófobo entre los dos componentes de la fibra acrílica mixta se limita a 3 por ciento en peso o menos es que si se sobrepasa el límite del 3 por ciento, es grande la tendencia de la fibra a separarse en sus dos componentes, y la fibra acrílica mixta así producida no tiene un rizado permanente. Se ha comprobado también que si la diferencia entre el contenido de comonomero formador de alto polímero no cristalino e hidrófobo de los dos componentes es del 3 por ciento como máximo, se da al rizo un grado de reversibilidad en agua que es útil en la práctica; por ejemplo,  $\Delta C_f = 0.85$  para filamentos de 3 denier. Según el descubrimiento de los autores del invento, se consigue una reversibilidad en agua adecuada cuando la diferencia entre el contenido de comonomero formador de alto polímero no cristalino de los dos componentes es al menos de 0.5 por ciento en peso.

30 Aunque en las patentes U.S. de Breen se habla de un efecto favorable para los grupos ionizantes de los



agentes modificadores no iónicos, se menciona el empleo de 3 a 10 por ciento de este agente modificador en solamente uno de los componentes. El efecto que puede conseguirse utilizando un comonomero formador de alto polímero no cristalino en el procedimiento de esta invención, no es un efecto adicional o suplementario, tal como el efecto de la adición de grupos ionizantes, sino que su objeto es proporcionar una reversibilidad en agua que se basa enteramente en la diferencia física en la estructura no cristalina, y no está relacionada en absoluto con los grupos ionizantes. Mientras que en las Patentes U.S. citadas la descripción se basa en las suposiciones previas de que cada uno de los componentes contiene grupos ionizantes en la proporción de al menos 30 miliequivalentes por  $10^3$  gramos de fibra, es notable, como se deducirá del Ejemplo 4 que se da más adelante en la Memoria, que, según la presente invención, se desarrolla un grado adecuado de reversibilidad en agua aún cuando hay presentes grupos fuertemente ácidos en una proporción tan baja como 20 miliequivalentes por  $10^3$  gramos de fibra, y la concentración de dichos grupos es idéntica para los dos componentes. Se afirma también en dichas patentes U.S. de Breen que no es efectiva cualquier diferencia de menos de 3 por ciento en peso en la proporción de agente modificador. No obstante, según la presente invención, que comprende copolimerizar 5 por ciento o más en peso de monómero formador de alto polímero no cristalino e hidrófobo para cada uno de los dos componentes, y haciendo, al llevarla a cabo, que haya una diferencia de 3 por ciento o menos en peso entre la concentración de monómero formador de polímero de alto



23

peso molecular no cristalino de los dos componentes, se obtiene una fibra acrílica mixta que es resistente a la separación en sus componentes, y que tiene un rizado que posee una satisfactoria reversibilidad en agua.

5                    Como la fibra acrílica mixta de esta invención se prepara de modo que contenga cantidades iguales de - grupos ácidos en sus dos componentes, la fibra es adecuada para un tejido regular y uniforme. Esta es otra característica de la fibra acrílica mixta de la presente invención. Además, en virtud de la reversibilidad en agua de -  
10                    su rizado, la fibra acrílica mixta de esta invención puede teñirse y acabarse muy fácilmente. Así pues, puede emplearse cualquier tipo de colorante catiónico o retardador catiónico, y a cualquier concentración, sin temor a  
15                    impedir que el rizado se desarrolle, haciendo posible así aprovechar plenamente la excelente receptividad de la fibra acrílica a los colorantes catiónicos.

                  En cuanto a los comonomeros formadores de altos polímeros hidrófobos que han de ser copolimerizados con  
20                    acrílonitrilo en la presente invención, pueden enumerarse aquellos que son difícilmente solubles en agua, y que forman difícilmente altos polímeros cristalinos. Ejemplos de estos comonomeros son los ésteres acrílicos, tales como  
25                    el acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de octilo, acrilato de metoxietilo, acrilato de fenilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de dimetilaminoetilo; los metacrilatos correspondientes; el cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, cianuro de vinilideno, estireno, sus productos de sustitución con alcoholes;  
30                    las cetonas no saturadas, tales como la metil vinil



5 cetona, fenil vinil cetona, isopropenil metil cetona; los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos, tales como el - formato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vini- lo, butirato de vinilo, acetato de vinil tiol, benzoato - de vinilo; los éteres y los ésteres vinílicos de ácidos - etileno alfa, beta-carboxílicos, tales como el ácido fumá rico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido acónico, etc.

10 Es necesario que la fibra acrílica mixta de esta invención conste de dos componentes, estando compuestos ambos predominantemente de acrilonitrilo (y preferiblemen te al menos 85% en peso de acrilonitrilo), y conteniendo grupos fuertemente ácidos en concentraciones iguales, y - para introducir grupos fuertemente ácidos en los copolíme ros, pueden emplearse del modo más general métodos tales como un método que comprende introducir en los extremos del polímero los grupos sulfónicos formados por descompo sición del catalizador durante la polimerización, y un mé todo en el que los grupos sulfónicos son incorporados - 15 realmente en el copolímero. Así pues, son copolimerizados con acrilonitrilo los monómeros que contiene grupos sulfó nicos y que son capaces de copolimerizar con acrilonitri lo, por ej. un ácido alquénil aromático sulfónico, ácido p-estirenosulfónico, sulfonato de vinilo, ácido alilsulfó nico, ácido metalilsulfónico, y sus sales. También pueden 25 ser utilizados otros ácidos sulfónicos orgánicos no satu rados, tales como los ácidos o- y m-estirenosulfónico, ácido aliloxietilsulfónico, ácido metaliloxietilsulfónico, ácido aliloxipropanolsulfónico, ácido aliltioetilsulfóni co, ácido aliltiopropansulfónico, ácido isopropenilbence 30



nosulfónico, ácido vinilbromobenzenosulfónico, ácido vinilfluorobenzenosulfónico, ácido vinilmetilbenzenosulfónico, ácido viniletilbenzenosulfónico, ácido isopropenilbenzenosulfónico, ácido vinilhidroxibenzenosulfónico, ácido vinildiclorobenzenosulfónico, ácido viniltrihidroxibenzenosulfónico, ácido vinilhidroxinaftalenosulfónico, ácido sulfodiclorovinilnaftalenosulfónico, ácido vinilhidroxifenilmetanosulfónico, ácido viniltrihidroxifeniletanosulfónico, ácido 1-isopropiletileno-1-sulfónico, ácido 1-acetiletileno-1-sulfónico, ácido naftiletilenosulfónico, ácido propenosulfónico, ácido butenosulfónico, ácido hexenosulfónico, y sus sales.

Los contenidos de grupos fuertemente ácidos de los dos componentes de la fibra acrílica mixta de la presente invención no sobrepasan, preferiblemente, de 80 miliequivalentes por  $10^3$  gramos de fibra. Así, con la fibra acrílica mixta en la que un comonomero formador de alto polímero no cristalino es copolimerizado en una proporción de 5% o más en peso, como las concentraciones de los grupos fuertemente ácidos exceden de 80 miliequivalentes por  $10^3$  gramos de fibra, su absorción de agua aumenta - apreciablemente, con respecto al agua a temperatura ambiente, y aparece una reversibilidad del rizo en presencia de agua fría. A causa de este resultado, unido al aumento excesivo resultante en la velocidad de teñido, se encuentran problemas serios, tales como un teñido no uniforme en el procedimiento de teñido, y especialmente cuando la fibra es teñida en un tono pálido.

Las fibras mixtas de esta invención pueden ser hiladas en cualquier aparato adecuado conocido en la téc-



nica para la producción de fibras mixtas. Puede ser usado convenientemente, por ejemplo, un aparato de hilado del tipo que se muestra y describe en la Patente U.S. Nº - 3182106.

5                   La invención se explicará con más detalle haciendo referencia a los siguientes Ejemplos, en los que todos los tantos por ciento son en peso, a no ser que se indique de otro modo, y en los que se determinaron varios valores de la forma siguiente:

10                   El contenido de los grupos fuertemente ácidos citados en el copolímero acrílico fué determinado haciendo pasar una disolución del copolímero en dimetilformamida sobre una resina de cambio de iones, para convertir -  
15                   los grupos fuertemente ácidos en ácidos libres, y someténdolos a una valoración conductométrica por medio de una disolución de hidróxido de sodio. El resultado del -  
20                   análisis se expresa en miliequivalentes de grupos ácidos por  $10^3$  gramos de copolímero, y, en los ejemplos que siguen, se da en (A). En cuanto al peso molecular del copo-  
25                   límico, se midió la viscosidad intrínseca  $[\eta]$  del copolímero en disolución en dimetilformamida a  $30^{\circ}\text{C}$ , y se expresa como tal. El número de rizos de la fibra acrílica mixta, que es una característica proporcional a la diferencia en longitud de los dos componentes, es expresada como la frecuencia fundamental  $C_f$  del rizo. La frecuencia fundamental  $C_f$  del rizo fué medida por medio de la fórmula -  
(1):

$$C_f = \frac{\text{número de rizos} (1 - \text{índice de rizado})}{100} \quad (1)$$

30                   determinando el número de rizos y el índice de rizado con respecto a las fibras rizadas que se han relajado en agua



hirviendo. La frecuencia del rizo (número de rizos) se -  
determinó contando el número de rizos por 25 mm de fibra,  
bajo una carga inicial de 2 mg/denier. El ensayo fué repe-  
tido 20 veces, y se tomó el número medio. El índice de -  
5 rizado fué medido por medio de la fórmula (2):

$$\text{Índice de rizado} = \frac{b - a}{b} \times 100 \quad (2)$$

en la que a es la longitud de la fibra de muestra bajo la  
carga inicial de 2 mg/denier, y b es la longitud 30 segun-  
dos después de haber sido sometida la fibra anterior a una  
10 segunda carga adicional de 50 mg/denier.

El valor de la reversibilidad en agua del rizo  
se expresa como el incremento, causado por secado, al que  
se llega por medio de la ecuación (3) utilizando  $\Delta C_f$ ,  
que es la diferencia entre el valor de  $C_f$  (70°C, estando  
15 húmedo) obtenido como anteriormente, una vez que la fibra  
es tratada en estado relajado con agua a 70°C durante 6  
horas, y el valor  $C_f$  (20°C, estado seco) obtenido después  
de que la misma fibra es secada a 70°C durante 16 horas y,  
después, enfriada hasta la temperatura ambiente.

$$\Delta C_f = C_f (\text{a } 20^\circ\text{C, estado seco}) - C_f (\text{a } 70^\circ\text{C, estado húmedo}) \quad (3)$$

Como bajo un conjunto constante de condiciones,  
el  $C_f$  y el  $\Delta C_f$  son inversamente proporcionales al diá-  
metro de la fibra, se dan también las cifras de denier.  
25 La medida se hizo también, en algunos casos, a 40°C, que  
es inferior al punto de transición vítrea.

Dado el hecho de que la capacidad para formar  
rizos puede ser evaluada también basándose en el factor -  
de rizado del filamento hilado, se preparó un filamento -  
30 hilado 2/36, de 100 por cien de fibra acrílica mixta de 3



denier, y, una vez que el filamento fué tratado con agua hirviendo o teñido, se midieron las longitudes de filamentos a las que se estiran bajo su propio peso, antes y después del tratamiento, y se calculó el factor de rizado.

5 La división o separación de la fibra acrílica mixta fué medida como sigue. La fibra es sometida a una abrasión, bajo la tensión creada por una carga de 0'4 g/d, haciendo que una varilla octogonal de acero inoxidable, chapeado de cromo duro, girase a una velocidad de 3500 -  
10 r.p.m., de modo que los bordes de la varilla rozasen contra la fibra, y es examinada microscópicamente la parte - de la fibra sometida así a la abrasión. La porción que ha sido dividida en los dos componentes es expresada en tanto por ciento.

15 El estado de la zona no cristalina de la fibra, creada por el comonomero formador de alto polímero no cristalino e hidrófobo, es expresado en términos de la predisposición de la fibra a alargarse, esto es, del inverso del módulo textil  $J_w^{90}$ , y la recuperación elástica térmica -  
20  $R_w^{90}$  en agua caliente a 90°C. Para medir la cifra del inverso del módulo textil, la muestra de filamento, cuya longitud original es medida bajo una carga de 0'4 g/d a temperatura ambiente (20°C aproximadamente), es sometida a una  
25 carga de 50 mg/d en agua caliente a 90°C durante 1 minuto, y se mide el alargamiento causado después de la deformación lenta por fluencia. Del resultado se obtiene el  $J_w^{90}$  por medio de la ecuación (4).

$$J_w^{90} = \frac{\text{longitud después de la deformac. por fluencia-longitud original}}{\text{longitud original}} \times \frac{\text{denier (d/g)}}{\text{carga}} \quad (4)$$

30



Después, la carga se sustituye por una pequeña carga de 6 mg/d, y el filamento se deja reposar en agua a la misma temperatura que anteriormente durante 1 minuto, para que recobre parcialmente su longitud. Se mide la longitud del filamento, y se calcula el valor de la recuperación, a partir del alargamiento medido previamente como - anteriormente, en forma de la recuperación elástica térmica  $R_w^{90}$ , por medio de la ecuación (5).

5

10

$$R_w^{90}(\%) = \frac{\text{longitud después de la deformac. por fluencia} - \text{longitud después de la recuperación}}{\text{longitud después de la deformac. por fluencia} - \text{longitud original}} \times 100 \quad (5)$$

Este grado de recuperación es una medida del grado de recuperación elástica térmica bajo una carga de unión dada muy pequeña.

15

20

25

La diferencia en las energías de cohesión de las zonas no cristalinas de los dos componentes puede ser representada por las velocidades de teñido con un colorante catiónico. Con este fin, la muestra fué teñida con C.I. Basic Orange 24 en las condiciones siguientes: colorante, 3% del peso de la fibra, ácido acético, 1% con respecto al peso de fibra, relación del baño, 1/100; 85°C, 60 minutos; el % de agotamiento del colorante por la fibra fué expresado como tanto por ciento de colorante total utilizado. La diferencia en contracción térmica entre los dos componentes de la fibra acrílica mixta fué expresada como

$$\Delta L_o.$$

#### Ejemplo 1

Al preparar un componente B para una fibra mixta copolimerizando 91% de acrilonitrilo con 9% de acrilato de metilo, con  $[\eta] = 1.5$ , fué copolimerizada también una pe

30

16.5.67



queña cantidad de metalilsulfonato de sodio, de modo que la concentración de grupos sulfónicos (A) era de 50 miliequivalentes/ $10^3$  gramos de polímero. Para formar el componente A, un copolímero compuesto de 89% de acrilonitrilo y 11% de acrilato de metilo, con  $[\eta] = 1.5$ , también se copolimerizó una pequeña cantidad de metalilsulfonato de sodio, exactamente igual que en el caso del componente B, de modo que (A) = 50 miliequivalentes/ $10^3$  gramos de polímero.

Los componentes A y B fueron respectivamente disueltos en disolución acuosa al 48% de tiocianato de sodio, para preparar disoluciones de hilado en las que la concentración del copolímero era de 11%. Las disoluciones de hilado fueron hiladas en estado húmedo a través del aparato de hilado para fibras conjugadas que se expone en la Patente U.S. Nº 3182106, e introducidas en una disolución acuosa al 10% de tiocianato de sodio a 0°C, y la estopa resultante fué estirada en agua caliente hasta 10 veces su longitud original, y después fué secada en corrientes de aire caliente a 115°C. La fibra resultante fué tratada térmicamente en vapor de agua a presión a 122.5°C, con lo que se forma un rizo tridimensional y helicoidal ( $C_F = 22.6$  en el caso de un filamento de 3 denier), a causa de la diferencia entre la contracción térmica de los dos componentes. Por otro lado, los factores de contracción de los filamentos preparados extruyendo los componentes A y B independientemente eran de 26.1% para B y de 39.7% para A, una vez que los filamentos fueron tratados térmicamente en vapor de agua a presión a 122.5°C. Al mismo tiempo, se hizo patente una diferencia



entre la estructura no cristalina de los componentes A y B, a causa de su diferencia en el contenido de dicho acrilato de metilo. Los valores de  $J_w^{90}$  eran de 1'9 d/g para el componente B y de 5'3 d/g para A. Así pues, el  $J_w^{90}$  de A es mayor que el de B. Además, en comparación con un 32'3% para el componente B, el % de agotamiento del colorante para el componente A es de 57'8%. Es obvio que la zona no cristalina del componente A es mayor que la del componente B.

10 La reversibilidad en agua  $\Delta C_f$  del rizo de la fibra mixta provocado por la diferencia estructural causada por dicho comonomero no cristalino e hidrófobo era de 1'33. La  $\Delta C_f$  a 40°C, que es inferior al punto de transición vítrea, era sustancialmente igual a cero. No se observó separación alguna de la fibra.

#### Ejemplo 2

En una fibra mixta que tenía una combinación de composiciones de copolímeros como en el Ejemplo 1, se cambiaron la relación de estiramiento y la temperatura de tratamiento térmico. Las características de la fibra resultante se resumen en la Tabla I.

338450

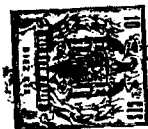


Tabla 1

Muestra Nº	I	II	III (Nota 1)	IV	V	VI
Relación de estira- miento (veces)	10	10	10	10	10	10
5 Temp. del vapor de agua (°C)	127,5	125	122,5	120	115	125
Fibra de monocomponente:						
Contracción						
Componente A (%)	53,2	46,4	39,7	36,0	30,2	48,2
Componente B (%)	30,5	28,1	26,1	23,9	22,7	27,8
10 $\Delta L_0 = A - B$	22,7	18,3	13,6	12,1	7,5	20,4
$J_w^{90}$						
Componente A (d/g)	9,9	7,5	5,3	4,5	2,6	6,7
Componente B (d/g)	2,4	2,1	1,9	1,8	1,5	2,2
15 $\Delta J_w^{90} = A - B$	7,5	5,4	3,4	2,7	1,1	4,5
% de agotamiento del colorante						
A (%)	67,8	62,5	57,8	54,0	46,5	58,7
B (%)	40,4	36,0	32,3	29,0	23,1	34,4
Fibra mixta:						
20 $C_f$	26,2	24,4	22,6	15,8	12,8	25,5
Reversibilidad $\Delta C_f$	1,97	1,75	1,33	0,85	0,64	1,47
Separación de la fi- bra (%)	0	0	0	1	3	0

25 Nota 1 -- III es igual al Ejemplo 1.

338450



Así pues, la diferencia estructural entre los dos componentes causada por el comonomero formador de alto polímero no cristalino e hidrófobo, varía con la relación de estiramiento y la temperatura de tratamiento térmico, es decir, del vapor de agua, al que se somete la fibra mixta, y la diferencia se hace mayor a medida que se aumenta la temperatura del tratamiento térmico, con los aumentos resultantes en el número de rizos y en la reversibilidad en agua de los mismos. La muestra V muestra una separación de 3%, lo que representa una reversibilidad deficiente en agua, y es deseable someterla a una temperatura del vapor de agua superior. Realmente, no obstante, esto no es una desventaja tan grande, ya que, en el caso de la fibra mixta de esta invención, la reversibilidad en agua del rizo tiende a aumentar cuando la fibra es teñida con un colorante catiónico. La separación de la fibra en sus dos componentes es preferiblemente, para usos prácticos, de no más del 5%. No se observa ninguna influencia apreciable causada por una variación cualquiera en la relación de estiramiento, y los valores de  $\Delta C_f$ , a 40°C, de todos los ejemplos de la Tabla 1, inferiores al punto de transición vítrea, eran iguales a cero.

### Ejemplo 3

En la Tabla 2 se muestran las frecuencias fundamentales  $C_f$  de rizado, y la reversibilidad en agua -  $\Delta C_f$  de los rizos, medida para la muestra del Ejemplo 1 y la muestra V del Ejemplo 2, al ser teñidas con colorante catiónico C.I. Basic Green 4 (C.I. N° 42000) a 100°C.

338450

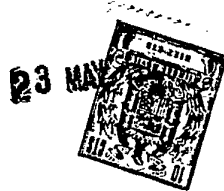


Tabla 2

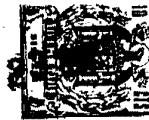
Muestra	Colorante ab sorbido (Nota 2)	$C_f$ (Nota 4)	$\Delta C_f$
Muestra del Ejemplo 1	0% del peso de fibra	22'6	1'33
5 (tratada térmicamente en vapor de agua a temp. de 122'5°C)	0'05% del p. de f. 2'3% del peso de f. (Nota 3)	27'9 26'9	1'32 1'30
Muestra V del Ejemp. 2	0% del peso de f.	12'8	0'64
(tratada térmicamente en vapor de agua a temp. de 115°C)	0'05% del p. de f. 2'3% del p. de f. (Nota 3)	13'2 14'6	1'94 1'25

10 Nota 2.-- "% del p. de f." indica el tanto por ciento en peso del colorante absorbido, con respecto a la fibra.

Nota 3.-- Se supone que a 2'3% del p. de f. la muestra está completamente saturada.

15 Nota 4.--  $C_f$  después del teñido y secado.

Un hecho que ha de resaltarse aquí es que las fibras muestran invariablemente aumentos en el número de rizo al ser teñidas, y que, aunque sus valores de reversibilidad en agua no son sustancialmente afectados, tienden a ser mayores a medida que disminuye la temperatura de tratamiento térmico. En el caso de la fibra acrílica mixta convencional, a la que se ha dado una reversibilidad del rizo en agua por medio de la diferencia en concentración de los grupos ionizantes, estos mismos grupos ionizantes actúan como puntos de teñido en dicha fibra, y, por esa razón, cuando la fibra es teñida con un colorante catiónico o un retardador catiónico, los puntos pierden su capacidad de disociación, con el resultado de que se pierden las propiedades hidrófilas de la fibra. Así pues, la reversibilidad en agua del rizo es disminuída en el teñido, y, por consi-



guiente, se impide seriamente que la fibra forme su rizo helicoidal latente una vez teñida y acabada. La fibra acrílica mixta de esta invención representa un perfeccionamiento considerable, en este aspecto, con respecto a esta fibra acrílica mixta convencional.

La razón por la que la reversibilidad en agua del rizo no cambia apreciablemente, o más bien tiende a aumentar, cuando la fibra es teñida, puede atribuirse a los cambios en recuperación elástica térmica en agua de los dos componentes, A y B, de la fibra acrílica mixta de esta invención, como se indica claramente en la Tabla 3.

Tabla 3

Muestra	Colorante absorbido (% del p. de f.)	Recuperación elástica en agua caliente (%)		
		Componente A	Componente B	A-B
Muestra del Ejemplo 1 (tratada térmicamente en vapor de agua a una temp. de 122'5°C)	0	84'4	81'9	2'5
	0'05	85'0	82'2	2'8
	2'3	85'1	82'2	2'7
Muestra V del Ejemplo 2 (tratada térmicamente en vapor de agua a una temp. de 115°C)	0	84'7	82'4	2'3
	0'05	86'5	83'5	3'0
	2'3	92'1	88'4	3'3

Los aumentos en el número de rizos, obtenidos por teñido, fueron más patentes cuando estas fibras mixtas fueron hiladas formado hilos de 2/36, y se midieron las contracciones de los hilos debidas a la formación de rizos por teñido y secado. Con respecto a un hilo 2/36 hecho de la muestra V de fibra acrílica mixta del Ejemplo 2, la Tabla 4 muestra claramente el aumento en % de contracción debido al aumento del número de rizos causado por el colorante catiónico. Se obtuvieron también resultados similares al utilizar retardadores catiónicos.



Tabla 4

Colorante	<u>Baja conc. de teñido</u>		<u>Alta conc. de teñido</u>	
	Colorante absorbido (% del p. de f.)	Contracción %	Colorante absorbido (% del p. de f.)	Contracción %
5 Ensayo en blanco ó de control (no teñido)	-	34,4	-	34,4
C.I. Basic Green 4 (G.I. 42000)	0,05	35,5	2,3	38,1
10 Astrazón Blue 5RL (Farbenfabriken Bayer AG, Germany)	0,2	35,1	11,8	35,1
C.I. Basic Violet 21	0,42	34,4	16,9	36,0
C.I. Basic Yellow 28	0,1	35,9	3,8	37,4
Sevron Rubin Y (E.I. du-Pont, U.S.A.)	0,26	34,4	10,4	36,1
15 Sevron Yellow MF (ditto)	0,25	35,5	9,8	36,2
Levegal PAN (retardador catiónico) (Farbenfabriken Bayer AG, Germany)	1,00	36,6	3,0	37,7

Ejemplo 4

20 En un copolímero de acrilonitrilo/acrilato de metilo, se varió la proporción de acrilato de metilo como se muestra en la Tabla 5. Y, sin utilizar ningún monómero vinílico con grupos fuertemente ácidos, se prepararon copolímeros con un valor grande de  $[\eta]$ , o sea,  $[\eta] = 1,8$ , en los que había un pequeño número de grupos terminales -

25 fuertemente ácidos, y  $(A) = 20$  miliequivalentes/ $10^3$  gramos de polímero. Estos copolímeros fueron extruídos conjugadamente y estirados de la misma manera que en el Ejemplo 1, y los filamentos así preparados fueron tratados térmicamente con vapor de agua.

338450



Las fibras mixtas resultantes tenían excelentes rizados reversibles en agua, como se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5

Muestra Nº	VII			VIII		
	Compo- nente A	Compo- nente B	A - B	Compo- nente A	Compo- nente B	A - B
Fibra de mono- componente:						
5	Acrilonitrilo (%)	87,8	89,7		89,7	92,0
10	Acrilato de me- tilo (%)	12,2	10,3	1,9	10,3	8,0 2,3
	Grupos ácidos - (miliequivalentes/ 10 <sup>3</sup> gramos)	20	20	0	20	20 0
	Temp. de trata- miento con vapor de agua (°C)		120		128	
15	Contracción (%)	49	33	16	42	27 15
	Inverso del módulo textil J <sub>w</sub> <sup>90</sup> (d/g)	7,5	3,0	4,5	4,4	2,0 2,4
Fibra mixta:						
20	Denier (d)	3,19			2,90	
	C <sub>f</sub>	25,4			25,3	
	Reversibili- dad Δ C <sub>f</sub>	2,29			1,16	
	Separación	0			3	

Ejemplo 5

25 Un copolímero de acrilonitrilo, acrilato de me-  
tilo y metalilsulfonato de sodio fué utilizado como compo-  
nente B, mientras que como componente A fué utilizado un



copolímero de acrilonitrilo, acetato de vinilo y metalil-  
 sulfonato de sodio. Una vez que los componentes fueron ex-  
 truídos conjugadamente de la misma forma que en el Ejem-  
 plo 1, la estopa resultante fué estirada y después trata-  
 da térmicamente con vapor de agua a 120°C. En la Tabla 6  
 se muestran las características de rizado de la fibra -  
 acrílica mixta resultante. Es evidente que, aunque es li-  
 geramente deficiente en reversibilidad del rizo, el grado  
 es satisfactorio para todos los fines prácticos.

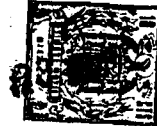
10

Tabla 6

Muestra Nº	IX	X	XI
Fibra de monocomponente:			
Contenido de acrilonitrilo (%)			
Componente A	88,1	89,0	89,4
Componente B	89,6	91,0	91,7
Comonómeros			
Componente A (acetato de vini- lo, %)	11,9	11,0	10,6
Componente B (acrilato de - metilo, %)	10,4	9,0	8,3
A - B	1,5	2,0	2,3
Contracción			
Componente A (%)	43	42	36
Componente B (%)	33	27	26
$\Delta L_0 = A - B$	10	15	10
20 $J_w^{90}$			
Componente A (d/g)	5,6	4,5	3,3
Componente B (d/g)	2,8	2,0	1,5
$\Delta J_w^{90} = A - B$	2,8	2,5	1,8
Fibra mixta:			
Denier (d)	3,05	3,36	3,34
$C_f$	15,6	26,2	19,3
Reversibilidad $\Delta C_f$	0,87	0,85	0,81
Separación (%)	0	0	3

25

La presente solicitud, que corresponde a la pre-  
 sentada en Japón, con fecha 26 de Marzo de 1.966, bajo el  
 número 18.865/66, se acoge a los beneficios del artículo -



51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

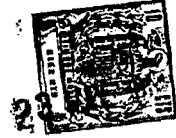
Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Mejoras introducidas en la fabricación de fibras compuestas acrílicas hiladas en húmedo, caracterizadas porque cada fibra comprende dos componentes no similares de polímeros acrílicos conjugados laminarmente a lo largo de la longitud de la fibra, constando predominantemente dichos componentes de acrilonitrilo, pero copolimerizado con al menos un comonomero seleccionado entre monómeros formadores de altos polímeros no cristalinos e hidrófobos, en diferentes proporciones, de tal modo que se provocan diferencias en contracción térmica, conteniendo además los componentes de polímeros acrílicos, unidos por ejemplo químicamente con los polímeros, cantidades iguales de grupos fuertemente ácidos, mostrando solamente dicha fibra reversibilidad del rizo en agua cuando es calentada en un medio acuoso a temperatura superior al punto de transición vítrea.

2.- Mejoras según se reivindica en la reivindicación 1, en las que cada uno de los componentes contiene al menos 85% en peso de acrilonitrilo

3.- Mejoras según se reivindica en la reivindicación 1, en las que cada uno de los componentes contiene

330/50



de 5 a 15% en peso del comonomero formador de altos polímeros no cristalinos e hidrófobos, pero hay una diferencia de 0'5-3% en peso entre el contenido de dicho comonomero de los dos componentes de polímero acrílico.

5                   4.- Mejoras según se reivindica en la reivindicación 1, en las que el inverso del módulo textil,  $J_w^{90}$  (según se ha definido anteriormente en la Memoria), de uno de los componentes es mayor, al menos en 1'5 d/g., que el del otro componente.

10                   5.- Mejoras según se reivindica en la reivindicación 3, en las que, en cada uno de los componentes de polímero acrílico, el comonomero es acrilato de metilo.

15                   6.- Mejoras según se reivindica en la reivindicación 3, en las que el comonomero de uno de los componentes de polímero acrílico es acrilato de metilo, y el comonomero del otro componente de polímero acrílico es acetato de vinilo

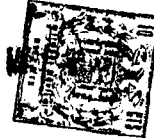
20                   7.- Mejoras según se reivindica en la reivindicación 1, en las que el grupo fuertemente ácido es un grupo de ácido sulfónico.

25                   8.- Mejoras según se reivindica en la reivindicación 7, en las que el grupo de ácido sulfónico es introducido en el polímero copolimerizando con los monómeros un compuesto seleccionado entre el ácido metalilsulfónico y sus sales, para formar dicho polímero.

30                   9.- Mejoras según se reivindica en la reivindicación 1, en las que el contenido de los grupos fuertemente ácidos es, como máximo, de 80 miliequivalentes por 10<sup>3</sup> gramos de la fibra.

30                   10.- Mejoras introducidas en la fabricación de -

23



fibras compuestas acrílicas hiladas en húmedo.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an  
tecede, representado en los dibujos que se acompañan y -  
con los fines que se han especificado.

5

Esta Memoria consta de treinta y una hojas es-  
critas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

23 MAY. 1967

P. A. Alberto de Elizaburu  
Per. Codes

338450

RAP.-

16.5.67