

P.-34.792

N.F 1402 (I)



338451

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCIÓN

por VEINTE años

a nombre de JAPAN EXLAN COMPANY LIMITED

entidad / ~~de nacionalidad~~ japonesa

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

por: " MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE FIBRAS COM-
PUESTAS ACRILICAS "



La presente invención se refiere a fibras acrílicas compuestas que tienen características de rizado perfeccionadas, y se pueden teñir bien con colorantes catiónicos. Más en particular, la presente invención se refiere a fibras acrílicas compuestas que tienen diversas características, en las que se disponen de forma laminar uniforme dos clases de componentes de polímero acrílico, a lo largo de toda la longitud de la fibras; se desarrollan rizos helicoidales tridimensionales, debido a la diferencia de encogimiento térmico entre los dos componentes; los rizos helicoidales, una vez desarrollados, no tienen reversibilidad al agua, con lo que se perfeccionan los defectos tales como el hecho de que, cuando se lavan las fibras, desaparezca una parte de los rizos y se alarguen las fibras, y, por tanto, la estabilidad dimensional no sea grande, como sucede en las fibras acrílicas compuestas usuales; las dimensiones son estables, aunque se laven las fibras; y las dos clases de componentes de polímero acrílico de una misma fibras, de diferentes características de encogimiento, no son deslaminadas ni arrancadas una de otra, ni se provoca la escisión de la fibra. Además, las velocidades iniciales de tinción de ambos componentes que forman las fibras acrílicas compuestas de la presente invención, con un colorante catiónico, son sustancialmente iguales, y ambos componentes tienen un nivel uniforme de aptitud para la tinción. Las fibras de la invención tienen excelente elasticidad y sensación al tacto, similares a la lana.

Se han hecho ya muchos esfuerzos para comunicar a las fibras sintéticas excelente elasticidad y sensación al tacto, similares a la lana. El objeto ha sido conseguido en



grado, considerable en ciertas fibras acrílicas compuestas. Sin embargo, las fibras acrílicas compuestas usuales no son más que una imitación de una parte de las propiedades de la lana, y no son completamente como la lana, ni tienen características superiores a las propiedades de la lana. Respec-
5 to a la estabilidad dimensional, por ejemplo al lavar, los productos de lana tienen el defecto de que cuando se repite el lavado encogen notablemente, debido a su peculiar capacidad de encogimiento, además de la reversibilidad de los rizo-
10 zos al agua. Además, la invención de Breen, expuesta en las patentes EE.UU. n.º 3.038.236, 3.038.237 y 3.039.524, de la que se considera que proporciona típicas fibras acrílicas compuestas usuales, consiste en dos reversibilidad al agua
15 a los rizos, por conjugación de dos componentes de diferente contenido de radicales ionizadores, además del principio de Sisson, expuesto en la patente EE.UU. n.º 2.439.815, de comunicar así excelente elasticidad y sensación al tacto. Sin embargo, las fibras acrílicas compuestas basadas en este principio tienen grandes desventajas. Específicamente, la
20 inestabilidad dimensional al lavado puede ser enumerada como uno de tales defectos. Es decir, existe el defecto de que, dado que una parte de los rizos desaparecerá y disminuirá en estado húmedo, una parte de los rizos desaparecerá, y las fibras se alargarán cuando son lavadas. Así, la lana
25 tiene el defecto de que encogerá notablemente. Por otra parte, las fibras acrílicas compuestas según la invención de Breen tienen el defecto de que se alargan.

Según Breen, los rizos reversibles al agua tienen la propiedad de que, por acción del agua u otro agente de
30 hinchamiento, variará la cantidad de rizos, y cuando se eli-



mina el agente de hinchamiento se vuelve a establecer el estado rizado original. En el método de ensayo que se muestra en el ejemplo de las patentes EE.UU. de Breen, también, es llamada reversibilidad de rizos en equilibrio, que es
5 valiosa cuando se dejan las fibras en estado húmedo a 70° C durante 6 horas, y luego se secan a 70° C durante de 16 a 24 horas, y se repite este tratamiento hasta que se haya constante la diferencia de rizo en seco y en húmedo. Sin embargo, en la etapa de tratamiento de productos de fibra,
10 o en el transcurso de llevarlas como prendas de vestir, o de repetición de su lavado y secado, no se puede adoptar un estado a temperatura tan alta y tiempo tan largo como 70° C en estado húmedo durante 6 horas, y 70° C en un procedimiento de secado durante 16 horas. En el caso de que los rizos
15 varien en los estados seco y húmedo, tendrán lugar en todas las partes de las fibras deformaciones tales como estiramiento, encogimiento, curvatura y retorcimiento. Sin embargo, las deformaciones de las fibras estarán sujetas a influencias decisivas de velocidad, debido a la temperatura,
20 ra, medio y tiempo en el ambiente. Por ejemplo, aunque las fibras tengan rizos fijos en equilibrio a una temperatura fija, en un medio fijo, el valor de equilibrio será un valor que solo se obtiene cuando se sitúan las fibras en el ambiente concreto, durante un tiempo suficientemente largo.
25 Aunque el valor de equilibrio se obtenga bajo condiciones de ensayo tales como las definidas por Breen, en el uso práctico, solo se obtendrá un valor en el curso de la variación que lleva al valor de equilibrio. Es decir, significa que solo se obtendrán los rizos determinados por la
30 velocidad de la variación hasta el valor de equilibrio y



el tiempo hasta entonces. Más en particular, si las condiciones de temperatura y tiempo de mojado y secado son respectivamente diferentes, los rizos reversibles al agua darán rizos de grados que son todos diferentes, por tanto.

5 Por ejemplo, en verano e invierno, las temperaturas de lavado y secado son diferentes. Además, en el lavado doméstico y lavado comercial, son diferentes las respectivas condiciones de temperaturas y tiempo. Incluso en el procedimiento de tinción se supone lo mismo. Aunque se adopte cualquiera de estas diferentes condiciones, no se podrá obtener un
10 valor de rizo de equilibrio suficiente. En todos los casos, solo se obtendrán rizos de grados respectivamente diferentes. Los productos que tienen muchos rizos se encogen mucho y su elasticidad es grande. Por otra parte, los productos
15 que tienen pocos rizos tienden a alargarse, y su elasticidad es pequeña, y por tanto su estabilidad dimensional es baja, y su elasticidad y sensación al tacto fluctúan notablemente. Lo que es más importante es que, generalmente, en el procedimiento de elaborar o llevar a la práctica productos de prendas de vestir, en estado húmedo, las deformaciones de las fibras son mayores en un procedimiento de mayor
20 velocidad de variación. Se ha hallado que las fibras sintéticas que contienen gran cantidad de un radical ionizador de la invención de Breen, que es considerado específicamente como ejemplo típico de fibras acrílicas compuestas, tienen tanto a que sea probable que sean deformados por el
25 agua que la velocidad de variación de los rizos es mayor en estado húmedo, incluso bajo las mismas condiciones de temperatura y tiempo. Por tanto, en general, en los rizos reversibles al agua, la velocidad a que desaparecen los ri-
30



zos y se alargan las dimensiones, debido al agua, es mayor que la velocidad a que los rizos vuelven a aparecer y se encogen, debido al secado. Es decir, se ha hallado que en el procedimiento actual, a medida que se repiten el mojado y secado, los rizos tenderán a disminuir, y las dimensiones tenderán a aumentar.

Es decir, se ha hallado que, debido a los rizos helicoidales de las fibras compuestas, aumentará la propiedad de recuperación elástica, y por tanto se podrá dar una elasticidad y sensación al tacto excelentes, como la lana, pero en las fibras que tienen rizos reversibles al agua la retención de rizo y la estabilidad dimensional son tan bajas que los rizos helicoidales no pueden ser un medio real para superar los defectos del deterioro de la elasticidad y sensación al tacto, debido al lavado, y es probable que las dimensiones aumenten.

Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un producto de fibra acrílica compuesta, que tiene la misma elasticidad que la lana, debido a rizos helicoidales irreversibles de fibras acrílicas compuestas; que no encoge tan notablemente como la lana, respecto a la estabilidad de dimensiones y forma; no tiene el defecto de que, al repetir el mojado y secado, desaparezcan los rizos y se alarguen las fibras, como en los productos de fibra acrílica compuesta usual, reversible al agua; y tiene una aptitud permanentemente estable para ser rizado.

Otro objeto de la presente invención es hacer iguales entre sí las velocidades iniciales de tinción de ambos componentes (denominados A y B) de fibras acrílicas compuestas, con un colorante catiónico. Esto es muy importante en



el procedimiento de tinción.

En las patentes EE.UU. de Breen, consideradas como ejemplo típico de fibras acrílicas compuestas usuales, se utiliza la diferencia de contenido de un radical ionizador, que es un punto de tinción de fibras acrílicas, entre ambos componentes, como medio para comunicar rizos reversibles al agua. Es decir, dado que el radical ionizador es usado para tanto el punto de tinción como los medios de rizos reversibles al agua, se han causado ciertas dificultades. Específicamente, desde el punto de vista de la tinción, la diferencia de contenido de radical ionizador, entre los dos componentes de fibras compuestas, es indebidamente grande, de manera que la aptitud para la tinción resulta ser diferente en los dos componentes, y, por tanto, se deteriora la propiedad de tinción uniforme. Después de teñir se reducirá el grado de disociación del radical ionizador, y por tanto disminuirá el caracter hidrófilo, con el resultado de una notable disminución de rizos. Además, la diferencia de propiedades entre ambos componentes de las fibras compuestas será tan notablemente grande que es probable que el hilo sea deslaminado o escindido en sus dos componentes.

Se ha hallado que los inconvenientes anteriores son superados, y los objetos de la invención son conseguidos, proporcionando fibras acrílicas compuestas que han sido hiladas en húmedo, y en las que se disponen de forma laminar uniforme, a lo largo de toda la longitud de las fibras, dos o más clases de componentes de polímero acrílico, de diferente encogimiento térmico. Cada componente contiene al menos de 5 a 15 % en peso de un comonomero formador de altos polímeros, hidrófugo y no cristalino, en forma de copolíme-



ro con acrilonitrilo, habiendo entre los componentes de
polímero acrílico una diferencia de contenido de dicho co-
monómero no cristalino, hidrófugo, formador de altos polí-
meros, menor del 6 % en peso. Además, se hace que el compo-
5 nente de copolímero acrílico que tiene mayor contenido de
comonómero no cristalino hidrófugo, formador de altos polí-
meros (es decir, el componente de gran encogimiento térmico,
formador de copolímeros) contenga un radical ácido fuerte
que forme un punto de tinción para un colorante catiónico,
10 unido al polímero en cantidad de 4 a 30 miliequivalentes
por 10^3 g de polímero menos que en el componente copolímero
de menor contenido de comonómero no cristalino hidrófugo,
formador de altos polímeros (es decir, el componente copo-
límero que forma el componente de poco encogimiento térmi-
15 co), de forma que las velocidades iniciales de tinción de
ambos componentes, con el colorante catiónico, puedan ser
sustancialmente iguales entre sí. Las resultantes fibras
tratadas térmicamente tienen rizos helicoidales tridimen-
sionales irreversibles en agua y otros agentes de hincha-
20 miento.

Según la presente invención, cada componente es
copolimerizado con al menos 5 % en peso, y como máximo 15 %
en peso, de un comonómero no cristalino hidrófugo, formador
de altos polímeros, y entre ambos componentes se deja una
25 diferencia de menos de 6 % en peso del comonómero no cris-
talino hidrófugo formador de altos polímeros. Los respecti-
vos polímeros son hilados simultáneamente y de forma com-
puesta, por un orificio común, de forma conocida por sí
misma. Así se crea una diferencia mayor del 1 %, en el en-
30 cogimiento térmico entre los componentes, durante el curado,



estiramiento y tratamiento térmico del hilo hilado, debido a la diferencia de contenido de dicho comonomero. Además, se hace que el contenido de radical ácido fuerte en el polímero componente de gran encogimiento sea de 4 a 30 miliequivalentes, por 10^3 g de polímero, menor que en el polímero componente de poco encogimiento, para evitar la diferencia de aptitud para hinchamiento en agua (y por tanto la reversibilidad de los rizos al agua) causada por las diferencias de grado de orientación y energía cohesiva en las regiones no cristalinas de ambos componentes. Los rizos helicoidales a desarrollar debido a las diferencias de grados de orientación y energía cohesiva en la región no cristalina, son indicados por la probabilidad de que las fibras sean deformadas en agua caliente a 90°C , o, por ejemplo, el número recíproco del módulo de elasticidad en agua caliente a 90°C , es decir, un recíproco del módulo textil J_w^{90} . Sin embargo, los componentes de fibra de mayor recíproco de módulo textil J_w^{90} en agua caliente tienen una aptitud para hinchamiento tan grande en agua caliente que, incluso aunque sean iguales los radicales ionizadores de ambos componentes, será imposible eliminar la reversibilidad de los rizos al agua. La razón de que se haga que cada componente contenga de 5 a 15 % en peso del comonomero no cristalino hidrófugo formador de altos polímeros, se basa en el descubrimiento del hecho de que, en el caso de que el contenido sea menor del 5 % en peso, en el hilado en húmedo, acuoso, el grado de hinchamiento de gel de la fibra, después de la coagulación, será tan grande que el encogimiento en el secado será grande, por lo que no se mostrará sustancialmente ningún comportamiento de encogimiento en la operación subsiguiente de



tratamiento térmico, y el grado de producción de región no cristalina será bajo. Además, un contenido menor del 5 % de dicho componente común no será deseable desde el punto de vista de la aptitud para tinción. Cuando el contenido es mayor del 15 % en peso, el punto de ablandamiento será menor, y la resistencia térmica será notablemente menor.

La razón de que se mantenga en el 6 %, o menos, en peso, la diferencia de contenido de comonomero no cristalino hidrófugo formador de altos polímeros, entre ambos componentes, es que si hay una diferencia de contenido igual como máximo al 6 % en peso, se obtendrán los rizos helicoidales necesarios y suficientes para elevar la elasticidad de los productos de punto y tejidos. Si hay una diferencia mayor que ésta, el grado de deslaminación del hilo en los dos componentes será tan grande que no se obtendrán fibras acrílicas compuestas que tengan rizos permanentes. Además, según los resultados de investigaciones hechas por los autores de la invención, si la diferencia de contenido de comonomero no cristalino formador de altos polímeros, entre ambos componentes, es del 0,5 % en peso, se consiguen los objetos de la invención.

La razón de que se haga que el polímero componente de gran encogimiento térmico contenga, según está unido con el polímero, un radical ácido fuerte formador de puntos de tinción para colorantes catiónicos, en cantidad de 4 a 30 miliequivalentes, por 10^3 g de polímero, menos que en el otro componente (es decir, el polímero componente de poco encogimiento térmico) está basada en el hecho de que así se puede suprimir la reversibilidad al agua de los rizos producidos debido a la diferencia de contenido de comonomero



ro no cristalino hidrófugo, formador de altos polímeros,
entre ambos componentes, y también se basa en el descubri-
miento de que las velocidades iniciales de tinción de los
dos componentes, con un colorante catiónico, se hacen sus-
5 tancialmente iguales entre sí solamente cuando se hace que
el punto de tinción del polímero componente de gran encogi-
miento sea de 4 a 30 miliequivalentes, por 10^3 g de políme-
ro, menor que el del polímero componente de poco encogimien-
to.

10 Los respectivos componentes de iguales velocidades
iniciales de tinción, con un colorante catiónico, no solo
serán capaces de ser teñidos muy uniformemente, aunque se
hagan fibras compuestas que tengan cualquier relación de
componentes, o cualquier distribución de relaciones de com-
15 ponentes, o incluso en el caso de hilos hilados tal como
son mezclados con hilos de un solo componente acrílico, co-
rrespondiente a uno de los componentes, sino que también
tendrán una tendencia muy similar, en hidrofilia y otras
propiedades físicas, a las de otras fibras de igual velo-
20 cidad de tinción. Por tanto, es muy raro que el hilo sea
escindido en los dos componentes. Estos hechos son una de
las características más importantes de la presente inven-
ción.

En el componente de gran encogimiento, en la presen-
25 te invención, el comonomero no cristalino hidrófugo, forma-
dor de altos polímeros, está contenido en cantidad mayor
que en el componente de poco encogimiento, pero el conteni-
do de radical ácido fuerte, que es un punto de tinción para
un colorante catiónico, es menor que en el componente de
30 poco encogimiento. Por tanto, las propiedades físicas tales



como aptitud para hinchamiento con agua, de ambos componentes, son sustancialmente iguales, y se promueve notablemente el efecto de tinción uniforme de ambos componentes en el periodo inicial de tinción con el colorante catiónico. Por tanto, el hilo es escindido menos que en las fibras acrílicas compuestas usuales. La diferencia de encogimiento térmico entre ambos componentes, que se puede utilizar para obtener la permanencia de los rizos, prácticamente necesaria, e incluso la aptitud para tinción, es decir, el intervalo de composición del copolímero, se puede adoptar de forma más amplia que en las fibras compuestas usuales.

En la presente invención, las velocidades iniciales de tinción de ambos componentes de las fibras compuestas, con un colorante catiónico, se hacen sustancialmente iguales entre sí. La tinción uniforme es importante, particularmente en el caso de tinción en color claro. Su decisiva influencia está dada por la velocidad inicial de tinción, al principio de la tinción. Por tanto, la tinción se inicia generalmente a un nivel bajo de velocidad de tinción, por el método de elevar gradualmente la temperatura del baño de tinción, de manera que se pueda obtener una tinción uniforme.

Como tentativa, se ha determinado la velocidad inicial de tinción de la forma siguiente. Las fibras son teñidas a una temperatura del baño de tinción igual a 90° C, durante 60 min, con Sumiacryl Orange 3R (producido por Sumitomo Chemical Co. Ltd.) como colorante catiónico, bajo las condiciones del baño de tinción de una concentración de colorante en el baño de tinción igual al 7 % sobre el peso de las fibras (abreviado en lo sucesivo como % spf),



3 $\frac{1}{2}$ spf de ácido acético, y una relación de baño igual a
1/100. La velocidad inicial de tinción está representada
por la cantidad agotada de colorante sobre las fibras, en
 $\frac{1}{2}$ spf, en este estado normal. Se obtuvieron además curvas
5 de tinción isotérmica, y se investigaron los comportamien-
tos de tinción inicial. Se ha reconocido, por las curvas
de tinción que se muestran en el dibujo adjunto, que, a me-
dida que se hace que el punto de tinción del componente de
gran encogimiento sea menor que el punto de tinción del com-
10 ponente de poco encogimiento, para hacer que la velocidad
inicial de tinción sea sustancialmente igual entre ambos
componentes, a medida que se llega al equilibrio, debido
a que se tiña durante largo tiempo, la cantidad teñida del
componente de gran encogimiento disminuirá. Para hacer igua
15 les entre sí las velocidades de tinción del componente de
gran encogimiento y del componente de poco encogimiento, y
para eliminar la reversibilidad de las fibras al agua, aun-
que es diferente según la diferencia del recíproco del mó-
dulo textil J_w^{90} entre ambos componentes, el número de rizos
20 helicoidales y el nivel de la cantidad total de puntos de
tinción, si al nivel de tal cantidad de puntos de tinción
como el número de rizos tipo lana, y según se requiera pa-
ra teñir fibras acrílicas en color profundo, con un coloran-
te catiónico, será necesario hacer que el contenido de radi-
25 cal fuertemente ácido en el componente de gran encogimiento
sea 4 miliequivalentes, por 10^3 g de polímero, menor que el
contenido de radical fuertemente ácido en el componente de
poco encogimiento, como mínimo. Además, como resultado de
investigaciones hechas por los autores de la invención, se
30 ha hallado que cuando se da como máximo una diferencia de



30 miliequivalentes por 10^3 g de polímero, se podrán obtener los objetos de la invención. Cuando se da una diferencia mayor de 30 miliequivalentes por 10^3 g de polímero, la reversibilidad de los rizos al agua será en sentido negativo, es decir, los rizos aumentarán en estado húmedo, pero disminuirán en estado seco, y por tanto no serán deseables desde el punto de vista de estabilidad de los rizos.

Como comonomeros hidrófugos formadores de altos polímeros, a copolimerizar con acrilonitrilo en la presente invención, se pueden enumerar aquellos que apenas son solubles en agua y que forman difícilmente altos polímeros cristalinos. Son ejemplos de estos comonomeros los ésteres acrílicos tales como 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 ésteres metacrílicos correspondientes, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, cianuro de vinilideno, estireno, sus derivados alcohol-sustituídos, cetonas insaturadas tales como metilvinilcetona, fenilvinilcetona, isopropenilmetilcetona, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos, tales como formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, tiolacetato de vinilo, benzoato de vinilo, éteres y ésteres vinílicos de ácidos etileno-alfa, betacarboxílicos, tal como ácido fumárico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido acónico, etc.

Para introducir el radical ácido fuerte en los copolímeros, formando las fibras acrílicas compuestas de la presente invención, se menciona un método en el que se introduce en el radical terminal del polímero un radical ácido



sulfónico producido por descomposición de un catalizador en la reacción de polimerización. Sin embargo, el más general es el método en que se introducen positivamente en el copolímero los radicales ácido sulfónico. Por ejemplo, un monómero que contiene radicales ácido sulfónico insaturados, tal como un ácido alquénil-aromático-sulfónico, ácido p-estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico o ácido metalilsulfónico, o sus sales, y se puede copolimerizar con acrilonitrilo, es copolimerizado con acrilonitrilo. También se pueden usar otros ácidos sulfónicos orgánicos insaturados, tales como ácido o- y m-estirenosulfónico, ácido aliloxietilsulfónico, ácido metaliloxietilsulfónico, ácido aliloxipropanolsulfónico, ácido aliltioetilsulfónico, ácido aliltiopropansulfónico, ácido isopropenilbencenosulfónico, ácido vinilbromobencenosulfónico, ácido vinilfluorobencenosulfónico, ácido vinilmetilbencenosulfónico, ácido viniletilbencenosulfónico, ácido isopropenilbencenosulfónico, ácido vinilhidroxibencenosulfónico, ácido vinildiclorobencenosulfónico, ácido viniltrihidroxibencenosulfónico, ácido vinilhidroxinaftalenosulfónico, ácido sulfodiodrovinilnaftalenosulfónico, 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.

No es deseable que el contenido de radical ácido fuerte en el polímero formador de las fibras acrílicas compuestas de la presente invención, supere a 100 miliequivalentes por 10^5 g de polímero. Es decir, en las fibras acrílicas compuestas de composición tal que se copolimerice más



del 5 % en peso de un comonomero no cristalino hidrófugo,
formador de altos polímeros, cuando el contenido de radical
ácido fuerte excede de 80 miliequivalentes por 10^3 g de polí-
mero se produzcan unos defectos tales que aumentará la ab-
5 sorción de agua, incluso a la temperatura normal, es proba-
ble que se reduzca el módulo de Young, debido al agua u
otro agente de hinchamiento, es probable que se desarrolle
una reversibilidad de los rizos, la velocidad de tinción se
hará indebidamente alta, y aparecerán manchas o tinción no
10 uniforme en la tinción, o específicamente en la tinción en
color claro.

Es preferible que cada uno de los componentes de
las fibras comprenda al menos 85 % en peso de acrilonitrilo.

Las fibras compuestas de la invención se pueden hi-
15 lar en cualquier dispositivo adecuado conocido en la técni-
ca de la producción de fibras compuestas. Por ejemplo, se
puede usar convenientemente un aparato de hilado del tipo
que se muestra y describe en la patente EE.UU. nº 3.182.106.

La invención se describirá con más detalle por re-
20 ferencia a los siguientes ejemplos, donde todos los tantos
por ciento son en peso, salvo que se especifique otra cosa,
y donde los diversos valores se han determinado de las for-
mas siguientes.

El contenido de radical ácido fuerte en el políme-
25 ro acrílico se midió haciendo pasar una solución del copo-
límico en dimetilformamida, a través de una resina inter-
cambiadora de iones, para convertir el radical ácido fuerte
en ácido libre, efectuando luego una titulación conductomé-
trica con una solución de sosa cáustica. Los resultados del
30 análisis se representan en miliequivalentes de radical áci-



do por 10^3 g de copolímero. El peso molecular del polímero se calculó convirtiendo el valor medido de la viscosidad de la solución en dimetilformamida, a 30°C , usando la fórmula de Staudinger.

5 La frecuencia fundamental de rizos (C_F) se midió por la fórmula (1);

$$C_F = \text{número de rizos} \left(1 - \frac{\text{índice de rizo}}{100}\right) \quad (1)$$

10 determinando el número de rizos y el índice de rizo, respecto a fibras rizadas que han sido relajadas en agua hirviendo. La frecuencia de rizos (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 se repitió 20 veces, y se tomó el valor medio.

15 El índice de rizo se midió por la fórmula (2):

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

20 donde a es la longitud de la fibra de muestra, bajo la carga inicial de 2 mg/denier, y b es la longitud 30 seg. después de haber sido la fibra anterior cargada adicionalmente con una segunda carga de 50 mg/denier.

25 El valor de la reversibilidad al agua de los rizos se representó como parte aumentada por secado, por la fórmula (3), representando por ΔC_F la diferencia entre el valor de C_F (en húmedo a 70°C) obtenido midiendo C_F , definido como se ha mencionado antes, después de haberse relajado los rizos en agua a 70°C durante 6 horas, y el valor de C_F (en seco a 20°C) obtenido midiendo C_F después de haberse secado los rizos a 70°C durante 16 horas y haberse enfriado hasta la temperatura ambiente.

30



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

- Dado que C_F y ΔC_F son inversamente proporcionales al diámetro de la fibra, bajo una diferencia fija de encogimiento y un ambiente fijo, es necesario indicar las fibras de diferentes diámetros por conversión a una normal fija. Se usó como normal una fibra de 3 denier. Es necesario que la reversibilidad al agua ΔC_F sea menor que 0,85 a 3 denier, para que los rizos puedan ser sustancialmente irreversibles.
- 5
- La escisión de hebra de las fibras acrílicas compuestas se representó como tanto por ciento (%) de fibras arrancadas en dos componentes, cuando las fibras, suspendidas bajo una carga de 0,4 g/denier, se frotaron por un lado con una barra de acero inoxidable, revestido de cromo duro, de sección transversal octogonal, que giraba a 3500 rpm durante 10 min, y la sección transversal de la fibra fué observada con un microscopio, después del desgaste.
- 10
- 15

Ejemplo 1

- 20 Para el componente A de fibras acrílicas compuestas, en la obtención de un copolímero de 89,0 % de acrilonitrilo, 11,0 % de acrilato de metilo, con peso molecular igual a 74.000, se usó un sistema catalítico de ácido clórico/ácido sulfuroso, se copolimerizó una ligera cantidad de metacril-
- 25 sulfonato sódico, y el contenido de radical ácido sulfónico, junto con el ácido sulfónico de los grupos terminales del polímero, debido a descomposición del catalizador, se ajustó a 38 miliequivalentes por 10^3 g de polímero. Para el componente B, en la obtención de un copolímero de 91 % de acri-
- 30 lonitrilo, 9 % de acrilato de metilo, con peso molecular



igual a 74.000, la cantidad copolimerizada de metalilsulfonato sódico se ajustó a la misma cantidad que en el copolímero del componente A, de forma que el contenido total de radical ácido sulfónico se pudiera ajustar a 50 miliequivalentes por 10^3 g del polímero. Cada uno de ambos copolímeros A y B se disolvió en una solución acuosa de 48 % de tiocianato sódico, para preparar una solución de hilado, de forma que la concentración de copolímero fuera del 9 %.

Unos filamentos hilados en húmedo en una solución acuosa de 10 % de tiocianato sódico a 0° C, con un aparato de hilado de fibra compuesta, que se muestra en la patente EE.UU. n.º 3.182.106, de forma que las cantidades de ambos componentes A y B fueran iguales entre sí, fueron estirados para que fueran 10 veces más largos, en agua hirviendo, y se secaron en aire caliente a 115° C. Cuando las fibras acrílicas compuestas obtenidas fueron calentadas con vapor de agua a presión, a 123° C, durante 10 min, debido a la diferencia de encogimiento térmico entre ambos componentes se desarrollaron en las fibras de 3 denier rizos helicoidales tridimensionales de frecuencia fundamental de rizo, C_F , igual a 22. Estos rizos mostraron un valor de reversibilidad al agua, ΔC_F , igual a 0. Cuando cada uno de ambos componentes A y B fué hilado solo, estirado y calentado bajo las mismas condiciones anteriores, se mostró que la cantidad de agotamiento de colorante sobre las fibras de un solo componente era el 2,12 % spf en el componente A, y 2,16 % spf en el componente B, y por tanto se mostraron unos valores sustancialmente iguales. Las curvas de tinción isotérmica de los respectivos componentes A y B, a 90° C, coincidieron entre sí muy bien, a la velocidad inicial de tinción



que se muestra en el dibujo. Por tanto, cuando las fibras compuestas fueron teñidas bajo las mismas condiciones, para preparar muestras de secciones transversales de fibras, y las concentraciones de colorante en ambos componentes se compararon entre sí al microscopio, fué completamente imposible distinguir ambos componentes entre sí. Los hilos hilados con estas fibras compuestas, y los productos de punto o tejidos obtenidos con los hilos, tenían una uniformidad de tinción muy grande, específicamente en la tinción en color claro, y mostraron un acabado muy fino. Además, no se observó en absoluto ninguna escisión de hebra en sus dos componentes.

Ejemplo 2

El ajuste del contenido de un radical ácido fuerte para hacer uniforme la velocidad de tinción, y obtener fibras acrílicas compuestas que no tienen reversibilidad de los rizos al agua, se puede obtener también con la diferencia de los pesos moleculares de los polímeros. El componente A se obtuvo por polimerización en suspensión acuosa de un copolímero de 90 % de acrilonitrilo y 10 % de acrilato de metilo, con peso molecular igual a 75.000. Este copolímero contenía 20 miliequivalentes de un radical ácido sulfónico, por descomposición del catalizador, por 10^3 g del polímero. El componente B se obtuvo por polimerización en suspensión acuosa de un copolímero de 92 % de acrilonitrilo, 8 % de acrilato de metilo, con peso molecular igual a 53.000. Este copolímero contenía 44 miliequivalentes de un radical ácido sulfónico, por el mismo mecanismo que en el componente A, por 10^3 g de polímero.



El copolímero componente A se disolvió en una solución acuosa de 47 % de tiocianato sódico, de forma que la concentración de copolímero fuera del 9 %, para preparar una solución de hilado. El copolímero componente B se disolvió en una solución acuosa de 47 % de tiocianato sódico, de forma que la concentración de copolímero fuera del 12 %, para preparar una solución de hilado. Las respectivas soluciones de los componentes A y B fueron hiladas en una solución acuosa de 5 % de tiocianato sódico, a 0° C, con el mismo aparato de hilado de fibra compuesta indicado en el Ejemplo 1, de forma que los pesos netos de los copolímeros fueran suministrados por igual. Los filamentos así obtenidos fueron estirados a 10 veces su longitud, en agua hirviendo, luego fueron secados en aire caliente a 115° C, y fueron calentados con vapor de agua a presión, a 125° C, durante 10 min, de forma que se pudieran desarrollar rizos helicoidales tridimensionales, por la diferencia de encogimiento térmico entre ambos componentes. Estas fibras acrílicas compuestas mostraron 3 denier. Su frecuencia fundamental de rizos, C_f , fué igual a 20. Su valor de reversibilidad al agua, ΔC_f , de los rizos, fué igual a -0,4. Este valor de reversibilidad al agua fué despreciable. Así se obtienen productos de muy grande estabilidad dimensional. Estas fibras compuestas tenían un componente de gran encogimiento de peso molecular tan alto, y una elasticidad y resistencia del componente que soporta la carga en el estiramiento de los rizos tan grandes, que la permanencia de los rizos fué muy grande. Se mostró que la cantidad de agotamiento del colorante sobre fibras de un solo componente, de 3 denier, obtenidas por hilado único, estiramiento y calentamiento de cada uno de los



componentes A y B bajo las mismas condiciones antes mencionadas, era igual a 1,08 % spf en el componente A y 1,16 % spf en el componente B. Por tanto, tenían velocidades de tinción sustancialmente iguales.

5

Ejemplo 3

El ajuste del radical ácido fuerte se puede hacer por un método en el que se combinan el ajuste de solo el terminal copolímero y el ajuste de la cantidad de monómero que contiene radical ácido fuerte, a copolimerizar en la cadena polimera. También se puede variar la clase de monómero no cristalino hidrófugo formador de altos polímeros, para obtener una diferencia de la estructura no cristalina. En este ejemplo, para el componente A, en la copolimerización de 89 % de acrilonitrilo y 11 % de acetato de vinilo, se usó un copolímero en el que el contenido de radical ácido sulfónico se ajustó por adición o no adición de metililsulfonato sódico y variación del peso molecular, como se muestra en la Tabla 1. Para el componente B, en la copolimerización de 91 % de acrilonitrilo y 9 % de acrilato de metilo, se copolimerizó una ligera cantidad de metililsulfonato sódico, se ajustó el contenido de radical ácido sulfónico, para que fuera 50 miliequivalentes por 10^3 g de polímero, y se usó un copolímero de peso molecular igual a 58.000. Cada uno de los dos componentes fué disuelto en una solución acuosa de 48 % de tiocianato sódico, de forma que la concentración de polímero fuese 11 %, para preparar una solución de hilado. Las fibras compuestas y fibras de un solo componente fueron hiladas bajo las mismas condiciones del Ejemplo 1, fueron estiradas para que fueran 10 veces más largas, y

30



fueron tratadas con vapor de agua a presión, para obtener fibras de 3 denier. Las características de las fibras obtenidas se muestran en la Tabla I.



2

Tabla 1

Experimento nº	I	II	III	IV	V	VI	VII
Temperatura de tratamiento con vapor de agua a presión, °C	120	123	123	123	121	121	130
Composición de copolímero	58000	58000	62000	66000	67100	73900	84500
(Cantidad total de ácido sulfónico, en miliequivalentes por 103 g de copolímero	46	43	41	39	36	32	27
(Cantidad de agotamiento de colorante:							
A, % spf	2,30	2,28	2,24	2,08	2,00	1,92	2,28
B, % spf	1,96	2,16	2,16	2,16	2,04	2,04	2,40
Fibras de un solo componente							
C _f	16,9	24,0	26,6	20,0	21,6	21,0	16,4
Fibras compuestas							
ΔC _f	0,3	0,1	0,1	-0,1	-0,2	-0,6	-0,4
Escisión de hebra, %	0	0	0	0	0	0	0

338451

338451

Tabla 1

Experimento n°	I	II	III
Temperatura de tratamiento con vapor de agua a presión, °C	120	123	123
Composición (58000	58000	62000
de copolíme- (
ro componen- (
te A (
Peso molecular	58000	58000	62000
Cantidad total de			
ácido sulfónico,			
en miliequivalen-			
tes por 10 ³ g de			
copolímero	46	43	41
Fibras de			
un solo com (
ponente (
Cantidad de agotamien-			
to de colorante:			
A, % spf	2,30	2,28	2,24
B, % spf	1,96	2,16	2,16
Fibras			
compuestas (
C _f	16,9	24,0	26,6
ΔC _f	0,3	0,1	0,1
Escisión de hebra, %	0	0	0

338451



II	III	IV	V	VI	VII
123	123	123	121	121	130
58000	62000	66000	67100	73900	84500
43	41	39	36	32	27
2,28	2,24	2,08	2,00	1,92	2,28
2,16	2,16	2,16	2,04	2,04	2,40
24,0	26,6	20,0	21,6	21,0	16,4
0,1	0,1	-0,1	-0,2	-0,6	-0,4
0	0	0	0	0	0

338451



Estas fibras acrílicas compuestas mostraron características de tinción inicial muy similares, su reversibilidad al agua fué tan baja que era sustancialmente despreciable, y mostraron la característica de rizos irreversibles.

5

Ejemplo 4

El componente A fué 91 % de acrilonitrilo, 9 % de acrilato de metilo, con un peso molecular igual a 58.000, y el contenido de radical ácido sulfónico en el terminal
10 del polímero, por descomposición del catalizador, fué igual a 40 miliequivalentes por 10^3 g del polímero. Para el componente B, en la copolimerización de 95 % de acrilonitrilo, 5 % de acrilato de metilo, con un peso molecular igual a 58.000, se usó un copolímero en el que el contenido total
15 de radical ácido sulfónico fué 52 miliequivalentes por 10^3 g de polímero, por copolimerización de una ligera cantidad de metililsulfonato sódico. Ambos componentes fueron hilados, estirados, y secados por el mismo procedimiento del
Ejemplo 3, y fueron calentados con vapor de agua a presión,
20 a 130° C, durante 10 min. La frecuencia fundamental de rizos, C_F , de los rizos helicoidales de estas fibras acrílicas compuestas fué igual a 25, y su valor de reversibilidad al agua, ΔC_F , fué igual a 0,1.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Japón el 26 de marzo de 1.966 con el número 18866/66, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

338451



N O T A

5 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:

10 1.ª.- Mejoras introducidas en la fabricación de fibras compuestas acrílicas que comprenden dos componentes polímeros acrílicos diferentes, conjugados juntos de forma laminar, a lo largo de la longitud de la fibra, caracterizadas porque dichos componentes consisten, predominantemente, en acrilonitrilo, pero copolimerizado con al menos un comonomero elegido de entre monómeros no cristalinos hidrófugos formadores de altos polímeros, en diferentes proporciones, de manera que se provoque una diferencia de encogimiento término entre dichos componentes, conteniendo el componente de gran encogimiento, en unión química con el polímero, un grupo ácido fuerte que proporcione puntos de tinción para colorantes catiónicos, en cantidad menor que la de otro componente de fibra, de manera que las velocidades iniciales de tinción de estos dos componentes sean sustancialmente iguales, y la fibra tenga rizos helicoidales tridimensionales, irreversibles incluso cuando es expuesta al agua u otro agente de hinchamiento.

20 2.ª.- Mejoras según la reivindicación 1, en las cuales cada componente contiene al menos 85 % en peso de acrilonitrilo.

30 3.ª.- Mejoras según la reivindicación 1, en las cuales cada componente contiene de 5 a 15 % en peso de comonomero



mero no cristalino hidrófugo formador de altos polímeros, pero hay una diferencia de 0,5 a 6 % en peso en el contenido de dicho comonomero, entre los dos componentes polímeros acrílicos.

5 4ª.- Mejoras según la reivindicación 3, de acuerdo con las cuales en cada uno de los componentes polímeros acrílicos el comonomero es acrilato de metilo.

10 5ª.- Mejoras según la reivindicación 3, en las cuales el comonomero de uno de los componentes polímeros acrílicos es acrilato de metilo, y el comonomero del otro componente polímero acrílico es acetato de vinilo.

15 6ª.- Mejoras según la reivindicación 1, en las cuales el contenido de grupo ácido fuerte en cada uno de los componentes polímeros acrílicos no es mayor de 100 miliequivalentes por 10^3 g de polímero.

20 7ª.- Mejoras según la reivindicación 1, en las cuales el contenido de grupo ácido fuerte en el componente polímero acrílico de gran encogimiento es de 4 a 30 miliequivalentes por 10^3 g de polímero menor que el del otro componente polímero acrílico.

 8ª.- Mejoras según la reivindicación 7, en las cuales el grupo ácido fuerte es el grupo ácido sulfónico.

25 9ª.- Mejoras según la reivindicación 8, en las cuales el grupo ácido sulfónico se introduce en el polímero por copolimerización con un compuesto elegido de entre ácido metil sulfónico y sus sales, con los monómeros que forman dicho polímero.

 10ª.- Mejoras introducidas en la fabricación de fibras compuestas acrílicas.

30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede,



representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

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

Madrid,

20 MAY. 1967

P. A.

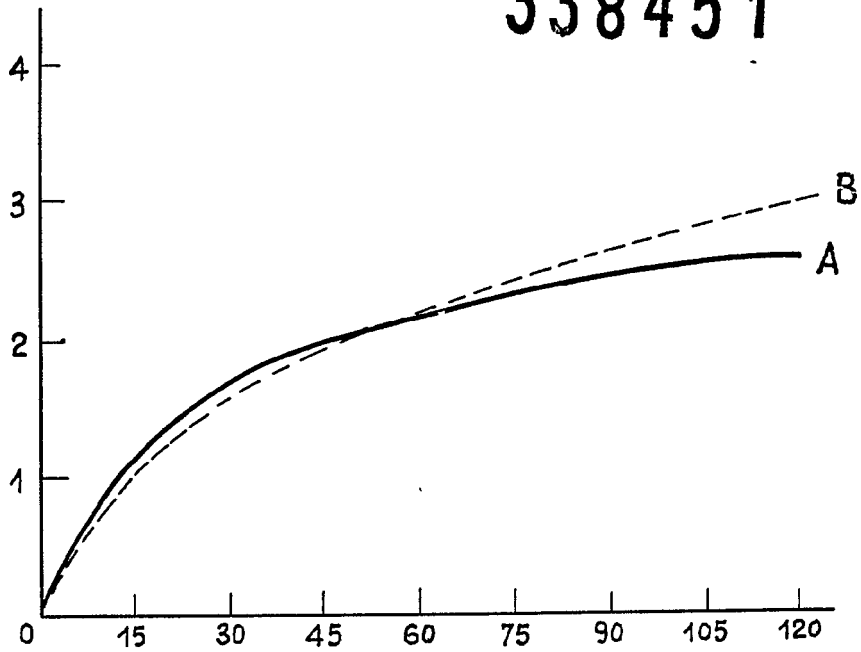
Alberic de Eizabua
Per P...
[Handwritten signature]

338451

mtr.
13.5.67



338451



ESCALA VARIABLE

[Handwritten signature]
Director of Security